



SKRIPSI

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI
KETON BATUBARA TARAKAN, KALIMANTAN
UTARA DAN BATUBARA SAWAHLUNTO,
SUMATERA BARAT**

**AMIROTUL ULA
NRP 1410 100 702**

**Dosen Pembimbing
Dra. Yulfi Zetra, M.S.
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**



SCRIPT

**ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC OF
KETONES FRACTION OF COAL TARAKAN, NORTH
KALIMANTAN AND COAL SAWAHLUNTO, WEST
SUMATERA**

**AMIROTUL ULA
NRP 1410 100 702**

**Advisor Lecturer
Dra. Yulfi Zetra, M.S.
Prof. Dr. R.Y. Perry Burhan, M.Sc**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF MATHEMATICS DAN SCIENCES
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**

**KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI
KETON BATUBARA TARAKAN, KALIMANTAN UTARA
DAN BATUBARA SAWAHLUNTO, SUMATERA BARAT**

SKRIPSI

Disusun Oleh:

AMIROTUL ULA
NRP 1410100702

Surabaya, 30 Januari 2015

Menyetujui:

Dosen Pembimbing I

Dosen Pembimbing II

Dra. Yulfi Zetra, M.S.

NIP. 19600727 198701 2 001

Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc

NIP. 19590215 198701 1 001

**Mengetahui :
Ketua Jurusan Kimia,**

Hamzah Fansuri, MSi, Ph.D

NIP. 19691017 199412 1 001

KARAKTERISTIK GEOKIMIA ORGANIK FRAKSI KETON BATUBARA TARAKAN, KALIMANTAN UTARA DAN BATUBARA SAWAHLUNTO, SUMATERA BARAT

Nama : Amirotul Ula
NRP : 1410100702
Pembimbing : Dra. Yulfi Zetra, M.S.
Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc

ABSTRAK

Batubara Tarakan, Kalimantan Utara dan batubara Sawahlunto, Sumatera Barat dianalisis untuk menentukan karakter geokimia organiknya. Batubara diekstraksi soxhlet dengan diklorometana:metanol (93:7) sebagai pelarut. Hasil ekstrak organik difraksinasi menjadi fraksi alifatik, aromatik, keton dan polar menggunakan kromatografi kolom. Fraksi keton kemudian dianalisis menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM). Hasil analisis fraksi keton batubara Tarakan menunjukkan keberadaan senyawa sikloheksil keton, metilsikloheksil keton, dan keton terpen trisiklik. Senyawa tersebut diasumsikan berasal dari bakteri. Amirenon yang diidentifikasi dalam sampel merupakan hasil oksidasi β -amirin selama tahap diagenesis pada tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae. Analisis fraksi keton batubara Sawahlunto menunjukkan keberadaan senyawa iso dan anteiso-alkan-2-on, dan isoprenoid keton. Senyawa ini diasumsikan berasal dari rantai klorofil- α pada bakteri. Senyawa hopanon dan sikloheksil keton menunjukkan asal usul batubara dari bakteri. Peringkat kematangan batubara Sawahlunto lebih rendah daripada batubara Tarakan dikarenakan terdapat senyawa hopanon pada batubara Sawahlunto. Proses kematangan batubara juga dapat terhambat jika komponen yang ada pada batubara berikatan dengan oksigen.

Kata kunci: batubara Tarakan, batubara Sawahlunto, biomarka, fraksi keton, Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM).

ORGANIC GEOCHEMISTRY CHARACTERISTIC OF KETONES FRACTION OF COAL TARAKAN, NORTH KALIMANTAN AND COAL SAWAHLUNTO, WEST SUMATERA

Name : Amirotul Ula
NRP : 1410100702
Advisor Lecturers : Dra. Yulfi Zetra, M.S.
Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc

ABSTRACT

Coal from Tarakan, North Kalimantan and coal from Sawahlunto, West Sumatera were analyzed to determine the character of the organic geochemistry. Coals were extracted Soxhlet with a mixture of diclorometane:methanol (93:7) as a solvent. The extracts were fractionated into aliphatic, aromatic, kotones, and polar fraction using column chromatography. Ketone fractions were analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Result of GC-MS analyzed in ketones fraction of Tarakan coal shown presence of cyclohexyl, methyl cyclohexyl ketones, and tricyclic terpane ketones. These compounds were expected formed by bacteria. Amyrenones were identified in the sample as a result of oxidation β -amyrin during diagenesis of Angyospermae higher plants. Analyzed of ketones fraction Sawahlunto coal shown presence of iso and anteiso-alkan-2-one, and isoprenoid ketones. These compound were expected formed by oxidation of α -chlorophil in the bacteria. Hopanoids ketone and cyclohexyl ketones shown coal formed from bacteria. Rank of Sawah Lonto coal lower than Tarakan coal because there are hopanoids ketone in the Sawahlunto coal. Hopanoids ketone can inhibit the process of coal maturation. The process of coal maturation can also inhibited if the compounds in coal bound with oxygen

Key words: Tarakan coal, Sawahlunto coal, biomarkers, ketones fraction, Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS).

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT. atas rahmat dan hidayahnya sehingga skripsi yang berjudul **“Karakteristik Geokimia Organik Fraksi Keton Batubara Tarakan, Kalimantan Utara Dan Batubara Sawahlunto, Sumatera Barat”** dapat diselesaikan dengan baik.

Tulisan ini tidak dapat terwujud tanpa bantuan, dukungan, dan dorongan dari semua pihak, untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Ibu Dra. Yulfi Zetra, M.S. selaku dosen pembimbing I dan kepala Laboratorium Geokimia Molekular yang telah memberikan bimbingan, arahan, nasehat serta waktunya selama proses penyelesaian naskah ini.
2. Bapak Prof. Dr. R. Y. Perry Burhan, M.Sc. selaku dosen pembimbing II dan bapak Drs. Agus Wahyudi, M.S. yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penyelesaian naskah ini.
3. Bapak Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D selaku ketua jurusan kimia atas fasilitas yang telah diberikan sehingga skripsi ini dapat terselesaikan.
4. Bapak, ibu, nenek, adik Ayu, adik Dila dan mas Aji yang selalu memberi motivasi dan do'a tiada henti
5. Bapak Drs. Djarot Sugiarto K.S., M.Si selaku dosen wali atas nasehat serta motivasi selama kuliah di jurusan Kimia FMIPA ITS
6. Semua anggota Laboratorium Geokimia Molekular mbak Anis, Hendra, mas Tamyiz, mas Randi, mas Opel, mbak Titik, mbak Jean, Karaben dan Ridho yang telah membantu dalam menyusun naskah ini.
7. Teman-teman mahasiswa Kimia FMIPA C28 khususnya Novita Sari dan teman-teman CSSMoRA ITS 2010 yang telah memberikan semangat untuk mengerjakan naskah ini
8. Semua pihak yang telah membantu, yang tidak mungkin saya sebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa naskah ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu penulis mengharapkan saran dan kritik yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Semoga naskah ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 09 Januari 2015

Penulis

DAFTAR ISI

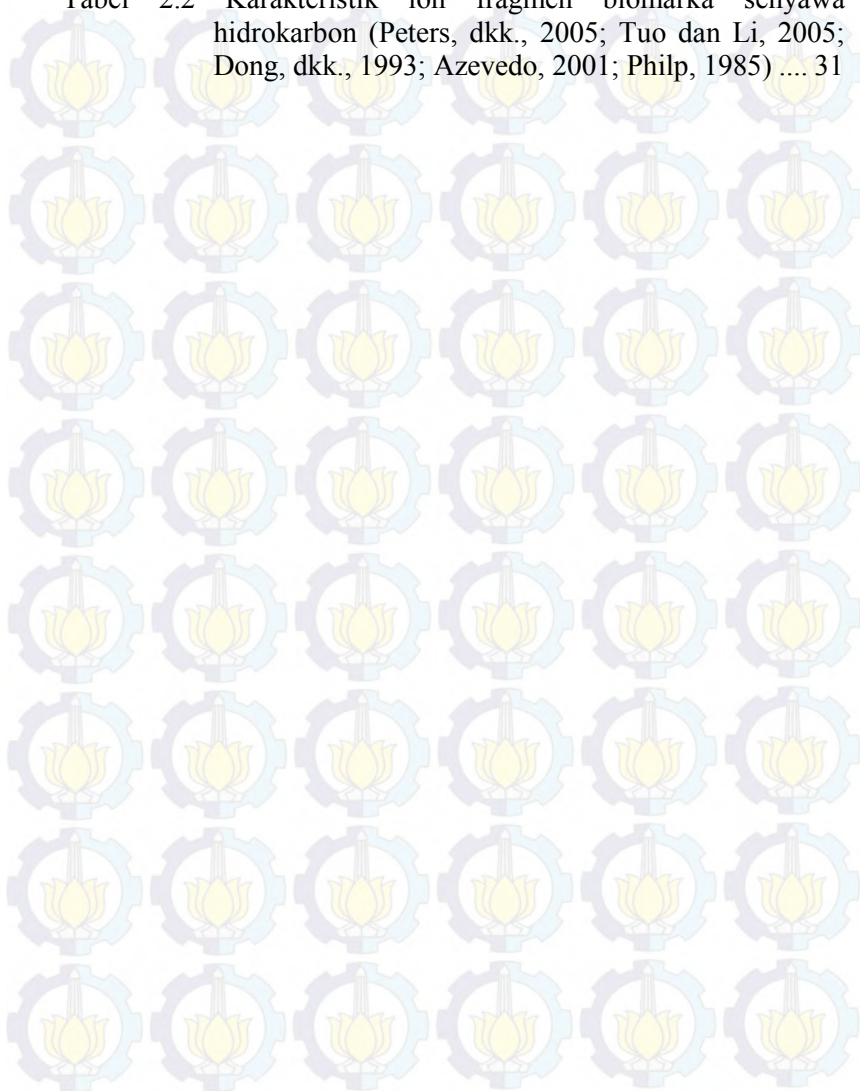
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	iv
ABSTRAK	v
ABSTRACT	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
DAFTAR SINGKATAN	xv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Permasalahan	4
1.3 Tujuan	4
1.4 Batasan Masalah	5
1.5 Manfaat	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI	7
2.1 Geokimia Organik	7
2.2 Batubara	7
2.2.1 Pembentukan Batubara	8
2.2.2 Klasifikasi Batubara	11
2.3 Geologi Batubara Tarakan dan Sawahlunto	15
2.4 Biomarka	20
2.4.1 Senyawa Alkanon	21
2.4.2 Senyawa Isoprenoid Keton	23
2.4.3 Senyawa Keton Hopan	25
2.5 Metode Analisis Biomarka	26
2.5.1 Ekstraksi Soxhlet	26
2.5.2 Kromatografi Kolom	27
2.5.3 Kromatografi Gas-Spektrometri Massa	29
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	33
3.1 Alat dan Bahan	33
3.1.1 Alat	33

3.1.2 Bahan.....	33
3.2 Prosedur Kerja.....	33
3.2.1 Persiapan Alat dan Bahan.....	33
3.2.2 Uji Pendahuluan	34
3.2.3 Ekstraksi Batubara.....	34
3.2.4 Fraksinasi Ekstrak Organik	35
3.2.5 Analisis Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KGSM).....	35
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	37
4.1 Uji Pendahuluan	37
4.2 Ekstraksi Batubara.....	37
4.3 Pemisahan Ekstrak Batubara.....	38
4.4 Identifikasi Senyawa Biomarka Batubara	39
4.4.1 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Keton Batubara Tarakan.....	39
4.4.2 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Keton Batubara Sawahlunto	51
4.4.3 Aspek Geokimia Organik Batubara Tarakan dan Sawahlunto	67
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	69
5.1 Kesimpulan.....	69
5.2 Saran.....	69
DAFTAR PUSTAKA.....	71
LAMPIRAN	83

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Klasifikasi Batubara 14

Tabel 2.2 Karakteristik ion fragmen biomarka senyawa hidrokarbon (Peters, dkk., 2005; Tuo dan Li, 2005; Dong, dkk., 1993; Azevedo, 2001; Philp, 1985) 31



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Model Struktur Batubara Bituminus (Shin, 1984)...	13
Gambar 2.2 Peta Geologi lembar Tarakan dan Sebatik	16
Gambar 2.3 Peta stratigrafi dari Formasi Tarakan	17
Gambar 2.4 Peta sebaran batubara Sawahlunto dan sekitarnya ..	18
Gambar 2.5 Peta stratigrafi dari Formasi Sawahlunto.....	19
Gambar 2.6 Reaksi perpanjangan asam lemak.....	23
Gambar 2.7 Reaksi pembentukan isoprenoid keton C ₁₄ dan C ₁₉ .	24
Gambar 2.8 Alat Ekstraksi Soxhlet.....	26
Gambar 4.1 Kromatogram ion total fraksi keton batubara Tarakan	39
Gambar 4.2 Fragmentogram massa <i>m/z</i> 83 senyawa sikloheksil keton dan metilsikloheksil keton, fraksi keton batubara Tarakan.....	40
Gambar 4.3 Spektrum massa puncak C ₁₄ senyawa sikloheksil keton, fraksi keton batubara Tarakan	41
Gambar 4.4 Spektrum massa puncak C ₁₇ senyawa sikloheksil keton, fraksi keton batubara Tarakan	42
Gambar 4.5 Spektrum massa puncak C ₁₅ senyawa metilsikloheksil keton, fraksi keton batubara Tarakan	44
Gambar 4.6 Spektrum massa puncak C ₂₁ senyawa metilsikloheksil keton, fraksi keton batubara Tarakan	44
Gambar 4.7 Reaksi pembentukan siklik dari asam lemak atau alkohol menjadi alkil sikloheksana pada lingkungan geologi.....	45
Gambar 4.8 Fragmentogram <i>m/z</i> 191 senyawa keton terpen trisiklik fraksi keton batubara Tarakan.....	46
Gambar 4.9 Spektrum massa puncak C ₁₈ senyawa keton metil terpen trisiklik, fraksi keton batubara Tarakan.....	47
Gambar 4.10 Spektrum massa puncak C ₂₀ senyawa keton metil terpen trisiklik, fraksi keton batubara Tarakan.....	48
Gambar 4.11 Pembentukan keton terpen trisiklik yang diusulkan oleh Azevedo (2001)	48
Gambar 4.12 Fragmentogram <i>m/z</i> 204 senyawa amirenol fraksi keton batubara Tarakan	49

Gambar 4.13	Spektrum massa senyawa amirenon, fraksi keton batubara Tarakan.....	50
Gambar 4.14	Kromatogram ion total fraksi keton batubara Sawahlunto.....	52
Gambar 4.15	Fragmentogram m/z 57 senyawa alkan-2-on fraksi keton batubara Sawahlunto	53
Gambar 4.16	Spektrum massa puncak C_{12} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto	53
Gambar 4.17	Spektrum massa puncak C_{17} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto	54
Gambar 4.18	Spektrum massa puncak C_{13} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto	55
Gambar 4.19	Spektrum massa puncak C_{14} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto	56
Gambar 4.20	Spektrum massa puncak C_{15} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto	56
Gambar 4.21	Spektrum massa puncak C_{18} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto	57
Gambar 4.22	Pembentukan senyawa isoprenoid melalui hubungan kepala-ekor.....	58
Gambar 4.23	Jalur pembentukan 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on dari klorofil- α yang diusulkan oleh Simoneit (2004)	58
Gambar 4.24	Fragmentogram m/z 83 senyawa sikloheksil keton fraksi keton batubara Sawahlunto	60
Gambar 4.25	Spektrum massa puncak C_{12} senyawa Sikloheksil keton, fraksi keton batubara Sawahlunto	61
Gambar 4.26	Spektrum massa puncak C_{16} senyawa Sikloheksil keton, fraksi keton batubara Sawahlunto	62
Gambar 4.27	Fragmentogram m/z 191 senyawa hopanon fraksi keton batubara Sawahlunto	63
Gambar 4.28	Fragmen khas senyawa hopanoid.....	64
Gambar 4.29	Spektrum massa puncak C_{27} senyawa hopanon, fraksi keton batubara Tarakan, Kalimantan Utara	65
Gambar 4.30	Spektrum massa puncak C_{29} senyawa hopanon, fraksi keton batubara Tarakan, Kalimantan Utara	65
Gambar 4.31	Pembentukan senyawa hopana dari diploptena selama tahap diagenesis	66

DAFTAR SINGKATAN

Singkatan	Arti Singkatan
ANME	<i>Anaerobic Methanotrophic Archaea</i>
CPI	<i>Carbon Preference Index</i>
EOT	Estrak Organik Total
KG-SM	Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa
NSO	Nitrogen, Sulfur dan Oksigen
<i>n-</i>	Normal
UV	Ultra Violet

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Batubara merupakan bahan bakar fosil berasal dari sumber bahan organik yang terpendam sejak jutaan tahun lalu. Perkiraan batubara di Indonesia adalah sebesar 45 juta ton berupa batubara tingkat rendah (Artanto, dkk., 2000). Cadangan batubara di Indonesia banyak berada di pulau Kalimantan dan Sumatera yaitu sebesar 8.861,90 juta ton di Kalimantan Timur dan 13.783,65 juta ton di pulau Sumatera per 1 Januari 2011 (Syahrial, dkk., 2012). Total produksi batubara dari endapan yang ada di Sumatera dan Kalimantan mulai abad ke 19th sampai perang dunia kedua adalah sebanyak 40 megaton. Setelah perang dunia kedua terjadi penurunan produksi yang disebabkan beberapa faktor termasuk politik dan ledakan dalam ekonomi minyak di dunia luas, eksplorasi dan penambangan dimulai lagi pada tahun 1980 sehingga Indonesia dapat bersaing dengan negara lain (Belkin, dkk., 2009).

Endapan batubara yang baik dieksplorasi terdapat di cekungan Tersier yang terletak di bagian barat Paparan Sunda, termasuk Pulau Kalimantan dan Sumatera. Kalimantan merupakan salah satu pulau penghasil batubara di Indonesia yang memiliki tiga cekungan pengendapan bertempat di setengah bagian timur pulau, yaitu cekungan Barito (sejak 1938), Kutei (sejak 1897) dan Tarakan (sejak 1905) (Satyana, dkk., 1999). Pada pulau Sumatera, salah satu sumber batubara terdapat di provinsi Sumatera Barat khususnya di daerah Sawahlunto yang terletak sekitar 100 km kearah timur laut dari kota Padang. Dalam kerangka geologi regional daerah Sawahlunto termasuk ke dalam cekungan Ombilin yang terbentuk sejak awal tersier (Cahyono, 2011).

Setiap batubara memiliki karakteristik yang berbeda-beda berdasarkan lingkungan dan waktu pemendaman sehingga menghasilkan batubara dengan kualitas yang berbeda pula.

Kualitas batubara ditentukan oleh kandungan mineral, senyawa organik serta nilai kalori sebagai tolak ukur kematangannya. Batubara cekungan Tarakan umumnya berumur Eosen sampai Plistosen. Cekungan Tarakan termasuk daerah delta pada cekungan tipe laut pasif dan diindikasikan mengalami pemekaran lantai samudra (Hidayat, dkk., 1995). Cekungan ini dibagi menjadi beberapa formasi berdasarkan waktu pembentukannya, yaitu formasi Tarakan, Tidung, Berau dan Muara (Satyana, dkk., 1999). Batubara pada formasi Tarakan diendapkan pada siklus sedimentasi periode Pliosen dengan nilai kalor sebesar 5226 kal/g. Formasi ini tersusun dari batupasir kuarsa, batu lempung, batu lanau, dan lapisan batubara yang menunjukkan fase pengendapan delta pada periode Pliosen. Batubara Sawahlunto umumnya terbentuk sejak periode Eosen sampai Miosen (Sutarno, 2013). Secara geologi daerah Sawahlunto termasuk dalam cekungan Ombilin dengan formasi Sawahlunto dan terbentuk pada periode Eosen. Keadaan lingkungan berupa rangkaian perbukitan dengan sungai utama yaitu sungai Ombilin (Cahyono, 2011). Batubara Sawahlunto ini memiliki nilai kalor sebesar 3674 kal/g.

Batubara Sawahlunto yang memiliki umur lebih tua (terbentuk pada periode Eosen) daripada batubara Tarakan (terbentuk pada periode Pliosen) seharusnya memiliki peringkat kematangan yang lebih tinggi pula. Salah satu parameter kematangan batubara dapat diketahui dari nilai kalornya. Dilihat dari nilai kalor kedua batubara tersebut menunjukkan bahwa batubara Sawahlunto memiliki kematangan yang lebih rendah daripada batubara Tarakan. Hal ini tidak sesuai dengan kajian berdasarkan zaman pemendamannya. Selain itu, kedua batubara ini juga termasuk dalam kelompok batubara muda jika dilihat dari nilai kalornya, sedangkan endapan batubara lain yang masih berada pada satu cekungan memiliki kandungan kalori yang lebih tinggi. Kandungan kalori batubara yang berasal dari cekungan Tarakan berkisar antara 5800-6100 kkal/kg dan nilai kalori batubara Sawahlunto berkisar antara 5300-6900 kkal/kg. Perbedaan tersebut menunjukkan bahwa batubara yang terendapkan pada daerah yang berbeda walaupun dalam satu cekungan akan memiliki karakteristik yang berbeda pula.

Perbedaan kualitas batubara tersebut menunjukkan bahwa terdapat perbedaan pada proses serta lingkungan pemendamannya. Karakteristik batubara dapat dikaji melalui analisis biomarka untuk mengetahui asal usul sumber bahan organik pembentuk batubara serta kondisi lingkungan pengendapannya (Hunt, dkk., 2002).

Biomarka merupakan fosil molekul yang berasal dari senyawa turunan organisme hidup pada zaman dahulu yang mengandung komponen organik kompleks berupa karbon, hidrogen dan unsur-unsur lainnya. Selama proses pembentukan batubara sebagian biomakromolekul dari organisme yang mati akan berubah menjadi batubara, sedangkan sebagian kecil lainnya akan tetap mengendap menjadi biomarka (Peters, dkk., 1993). Salah satu biomarka adalah senyawa keton yang dapat terbentuk dengan adanya oksigen pada tahap diagenesis.

Biomarka senyawa keton dapat memberikan informasi sumber masukan bahan organik, kondisi lingkungan selama pemendaman berlangsung serta kematangan batubara (Leif dan Simoneit, 1995; Tuo dan Li, 2005; Wilkes, dkk., 1998). Dalam penelitian sebelumnya Tuo dan Li (2005) menemukan adanya senyawa keton pada batubara yang diambil dari Cekungan Dingxi, Cina, adanya senyawa keton ini mengindikasikan bahwa sampel batubara tersebut belum matang, sumber bahan organik pembentuk batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi serta selama proses pembentukannya dibantu oleh mikroba. Senyawa keton yang berupa *n*-alkana-2-on tak jenuh jika ditemukan dalam batubara dapat menunjukkan bahwa secara geologi sampel tersebut berasal dari sedimen laut dan danau (Rieley, dkk., 1991). Pada sampel bitumen tasmanit terdapat senyawa C₁₃ dan C₁₈ isoprenoid keton yang memberikan informasi bahwa sampel berasal dari fitol dan ditemukan juga senyawa metil keton rantai lurus yang terbentuk dari β -oksidasi pada senyawa alkana yang sesuai (Azevedo, dkk., 2001). Senyawa triterpenoid yang terdapat pada sedimen lebih rentan mengalami degradasi daripada senyawa hopanoid. Hal tersebut dikarenakan keberadaan gugus fungsi

(alkohol, keton) pada posisi C-3 dalam senyawa triterpenoid (misalnya β -amirin, β -amirenol) (Stenova, dkk., 2008). Senyawa hopanone yang ditemukan dalam batubara juga dapat mengindikasikan peringkat kematangan batubara yang rendah dikarenakan sulit untuk terdegradasi (Zivotic, dkk., 2013).

Perbedaan peringkat kematangan batubara Tarakan dengan batubara Sawahlunto yang tidak sesuai dengan teori memerlukan kajian lebih lanjut. Analisis biomarker terhadap kedua batubara ini dapat memberikan informasi mengenai sumber senyawa pembentuk batubara, lingkungan serta kondisi pengendapannya. Hal tersebut mendorong peneliti untuk melakukan penelitian tentang karakteristik batubara Tarakan dan Sawahlunto melalui analisis biomarker.

1.2 Permasalahan

Karakteristik suatu batubara ditentukan oleh beberapa faktor yaitu senyawa pembentuk batubara, kondisi pengendapan serta kematangan batubara. Batubara yang terendapkan pada daerah dan waktu yang berbeda akan memiliki karakteristik yang berbeda pula. Permasalahan yang akan diselesaikan pada penelitian ini adalah mengapa peringkat kematangan batubara Sawahlunto, Sumatera Barat yang terbentuk pada periode Eosen lebih rendah dibandingkan batubara Tarakan, Kalimantan Utara yang terbentuk pada periode Pliosen, dan mengapa kedua batubara tersebut memiliki peringkat yang lebih rendah dibandingkan dengan batubara yang berada pada cekungan yang sama berdasarkan kandungan senyawa biomarker fraksi keton dalam batubara tersebut.

1.3 Tujuan

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari komposisi senyawa biomarker dalam batubara Tarakan, Kalimantan Utara dan batubara Sawahlunto, Sumatera Barat yang dapat memberikan informasi tentang perbedaan peringkat kematangan antara kedua batubara tersebut serta perbedaan tingkat ketangannya dengan batubara yang berada pada cekungan yang sama.

1.4 Batasan Masalah

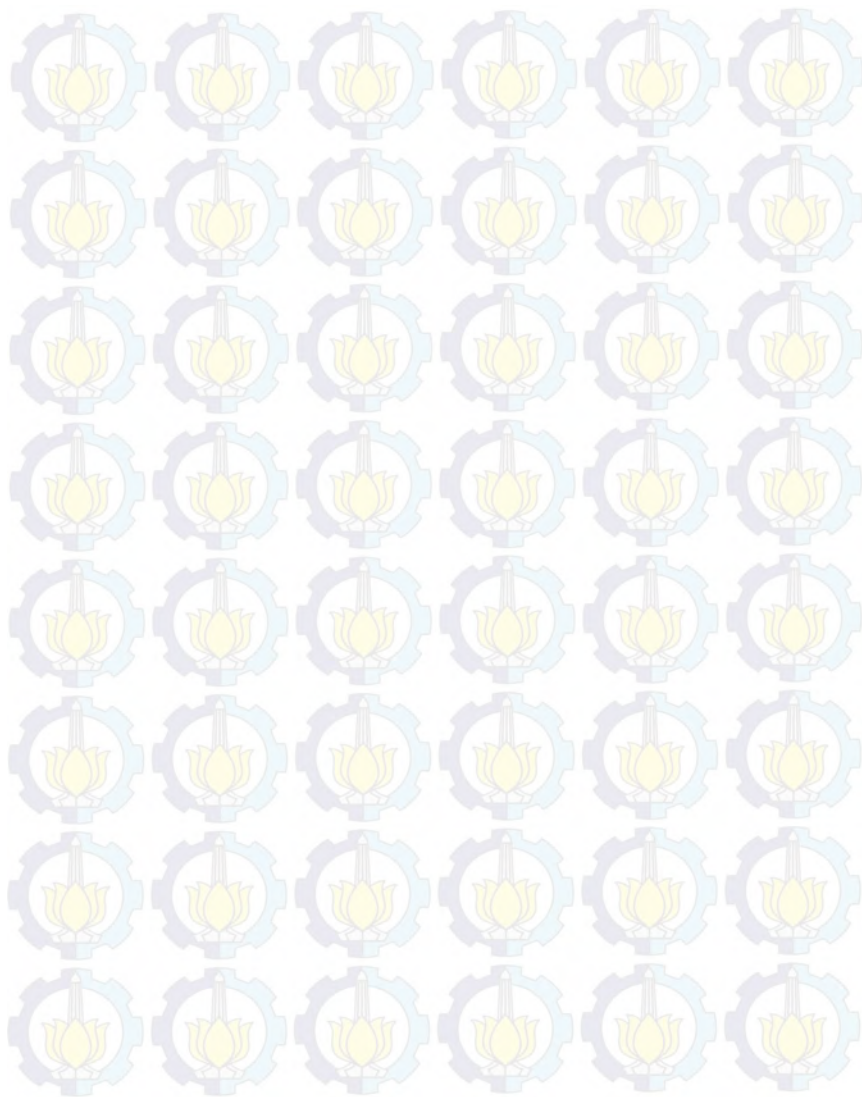
Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

- Sampel yang digunakan pada penelitian ini adalah batubara Tarakan, Kalimantan Utara dan batubara Sawahlunto, Sumatera Barat
- Komponen yang dikaji adalah fraksi keton

1.5 Manfaat

Hasil penelitian ini diharapkan dapat dijadikan sebagai pengetahuan di bidang geokimia organik dan referensi bagi peneliti yang melakukan penelitian dibidang yang sama.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Geokimia Organik

Geokimia organik merupakan ilmu yang mempelajari tentang pembentukan, komposisi serta asal usul bahan organik yang ada pada batuan dan sedimen. Ilmu geokimia organik bermula sekitar tahun 1860, yaitu setelah disusunnya ilmu geologi dan kimia organik dengan baik (Kvenvolden, 2008). Ilmu ini juga mempelajari tentang efek humifikasi, aktifitas mikrobial serta perubahan lingkungan selama pembentukan sampel geologi (Bechtel, dkk., 2013).

Geokimia organik memiliki peran penting dalam eksplorasi minyak bumi. Aplikasi dari geokimia organik yang digunakan di perusahaan adalah untuk mempelajari penyimpanan dan produksi minyak di dunia (Tocco, 1999) sehingga dapat mengurangi resiko kegagalan dalam eksplorasi minyak bumi dan eksploitasi bahan tambang. Prinsip geokimia organik juga diaplikasikan untuk mengetahui hubungan antara perubahan bentuk dari sampel geologi dan lokasi pemendamannya (Kvenvolden, 2008). Geokimia organik juga dapat digunakan untuk membandingkan karakter molekular sampel geologi dengan data petrografik dan untuk menjelaskan tentang kondisi ekologi dari batuan dan sedimen (Amijaya, dkk., 2006).

2.2 Batubara

Batubara merupakan bahan bakar fosil yang terbentuk dari endapan batuan organik berupa karbon, hidrogen, dan oksigen. Batubara terbentuk dari tumbuhan yang mengalami pemendaman dan terjadi perubahan dikarenakan adanya pengaruh suhu serta tekanan selama jutaan tahun sehingga membentuk lapisan batubara. Pembentukan batubara dimulai sejak *Carboniferous Period* (periode pembentukan karbon atau batubara) dikenal sebagai zaman batubara pertama yang berlangsung antara 360 juta sampai 290 juta tahun yang lalu

(World Coal Institute, 2005). Batubara biasanya digolongkan sebagai humat atau sapropelat. Batubara humat terbentuk dari sisa tumbuhan vaskular, dengan komponen organik utama dari humifikasi jaringan kayu dan memiliki tampilan mengkilap, berwarna hitam atau coklat gelap. Kebanyakan batubara sapropelat tidak mengkilap, mereka terbentuk dari lumpur organik yang berserat dan biasanya tidak mengalami proses penggabutan tetapi mengikuti proses diagenesis. Batubara sapropelat mengandung bahan organik *allochthonous* dan mineral. Fraksi organiknya mengandung bahan *autochthonous* dari sisa alga dan bermacam-macam produk degradasi dari lumut yang ada di daerah dekat rawa (Tissot dan Welte, 1984).

2.2.1 Pembentukan Batubara

Ada dua fase utama dalam pembentukan batubara humat, yaitu penggabutan dan diikuti oleh pembentukan batubara. Pada awal penggabutan terjadi depolimerisasi dari polisakarida, komponen hemiselulosa akan terlepas dengan cepat diikuti dengan perubahan selulosa menjadi glukosa. Lignin merupakan biopolimer yang degradasinya cenderung terjadi dibawah kondisi aerobik oleh jamur dan beberapa bakteri dengan menghasilkan komponen aromatik, fenolat, dan asam karboksilat. Proses penggabutan akan menghasilkan lignin yang mengalami depolimerisasi dan defungsionalisasi atau kehilangan gugus fungsinya. Selama perubahan biokimia ini diperoleh hasil gas seperti CH_4 , NH_3 , N_2O , N_2 , H_2S , dan CO_2 . Proses pembentukan batubara dibagi lagi menjadi proses biokimia dan proses geokimia. Proses biokimia melibatkan peranan bakteri sebagai faktor utama. Bakteri berfungsi untuk memadatkan residu bahan organik yang telah kehilangan gugus fungsi yang mengandung oksigen. Pada akhir tahap ini akan diperoleh residu bahan organik yang mengandung atom karbon sebanyak 50-70% dan atom hidrogen 5-7%. Proses geokimia dipengaruhi oleh temperatur dan tekanan. Selama tahap geokimia kandungan karbon dalam sedimen akan meningkat seiring dengan menurunnya kandungan oksigen (Killops dan Killops, 1993). Tahapan evolusi bahan

organik berdasarkan waktu pengendapannya secara geologi adalah sebagai berikut:

a. Diagenesis

Diagenesis terjadi pada kedalaman >1000 meter dengan suhu maksimal mencapai 50°C, tergantung pada gradient geotermal dan kecepatan pemendaman. Diagenesis adalah tahap dimana kerogen banyak kehilangan kandungan oksigen, biasanya sebagai CO₂ dan H₂O sehingga perbandingan atom O/C dalam bahan organik menurun (Vandenbroucke dan Largeau, 2007; Glombitza, dkk., 2011). Karbohidrat dan protein akan tertekan dan mengalami penguraian selama tahap diagenensis. Sedangkan bahan organik yang berupa asam lemak akan lebih tahan terhadap degradasi termal sehingga dapat bertahan lebih lama sampai pertengahan tahap katagenesis (Fabianska, 2004).

Tahap awal diagenesis mengubah bakteri dan debris tanaman dalam sedimen menjadi kerogen dan bitumen. Proses termal biasanya berhubungan dengan pemendaman yang mengubah bagian bahan organik ini menjadi minyak bumi, gas dan grafit (Peters, dkk., 2005). Penataan ulang kimia terjadi pada kedalaman yang dangkal yaitu polikondensasi dan insolubilisasi. Bahan organik yang telah mengalami degradasi dengan cara pemutusan secara homolitik akan bergabung dengan senyawa lain yang masing-masing membawa satu elektron bebas sehingga terjadi polikondensasi struktur menjadi geopolimer yang kemudian disebut sebagai kerogen. Apabila sedimen yang terbentuk berasal dari tumbuhan tingkat tinggi pada proses diagenesis maka akan terbentuk lumpur padat (*peat*) kemudian menjadi batubara coklat (batubara lignit dan sub-bituminus). Perubahan bahan organik menjadi humin terjadi selama lumpur padat (*peat*) dan batubara coklat berada di bawah kondisi aerobik dan anaerobik, proses biokimia ini disebut humifikasi dan gelifikasi (Drobniak, dkk., 2006).

b. Katagenesis

Katagenesis merupakan proses yang terjadi akibat meningkatnya temperatur karena semakin dalamnya pemendaman dalam cekungan sedimenter serta dikarenakan adanya pengaruh tektonik. Proses ini berada pada kedalaman lebih dari 2000 meter (Vandenbroucke dan Largeau, 2007). Temperatur proses katagenesis antara 50-150°C dengan tekanan geostatik bervariasi antara 30-1000/1500 bar. Selama katagenesis terjadi modifikasi senyawa anorganik, pemadatan sedimen, pengurangan kadar air, penurunan porositas dan permeabilitas, berkurangnya kadar garam dan peningkatan kejenuhan bahan organik. Tahap awal katagenesis akan membentuk jendela minyak dan pada tahap akhir katagenesis akan terbentuk gas basah (Tissot dan Welte, 1984).

Selama proses katagenesis, biomarka mengalami perubahan struktur yang disebabkan karena bertambahnya tekanan dan pemanasan (Burhan, 2012). Selama tahap ini juga terjadi proses degradasi termal kerogen yang banyak menghasilkan hidrokarbon dalam bentuk minyak cair, gas bumi dan kondensat. Berbagai tingkat batubara yang menghasilkan hidrokarbon dan gas metana juga terbentuk pada tahap ini. Katagenesis adalah tingkat hilangnya atom hidrogen dan karbon dari kerogen dan terjadi pembentukan minyak bumi (Vandenbroucke dan Largeau, 2007). Pembentukan hidrokarbon alifatik dari kerogen selesai pada tahap akhir katagenesis. Indeks vitrinit sebagai salah satu parameter kematangan sedimen berkisar 2,0. Tahap akhir katagenesis akan menghasilkan batubara yang mulai masuk ke dalam klasifikasi batubara antrasit (Tissot dan Welte, 1984).

c. Metagenesis

Metagenesis adalah proses pemendaman sedimen bahan organik pada kedalaman sekitar 5000-6000 meter dengan suhu di dalam tanah lebih dari 175°C. Pemecahan molekul atau reorganisasi dari jaringan aromatik residu kerogen terjadi pada saat tahap metagenesis. Hal ini berhubungan dengan meningkatnya proses pembentukan aromatik atau bisa juga dikatakan sebagai eliminasi gugus CH_3 pada aromatik dan dilepas sebagai CH_4 tetapi juga melepaskan elemen hetero sebagai CO_2 ,

N_2 dan H_2S (Vandenbroucke, dkk., 2007). Terjadi perubahan mineral selama proses ini dimana mineral tanah lempung kehilangan air pada interlayernya dan kristalinitasnya bertambah, oksida besi mengandung struktur air (geotite) berubah menjadi oksida tanpa air (hematit). Pada proses metagenesis ini hanya dihasilkan gas kering berupa gas metana dan residu karbon yang akan berubah menjadi grafit. Batubara akan berubah menjadi antrasit (Tissot dan Welte, 1984). Perubahan kematangan biomarka dikontrol oleh gabungan reaksi degradasi dan epimerasi dalam kerogen atau dengan meningkatnya kematangan selama metamorphosis (Muhammad, dkk., 2013).

2.2.2 Klasifikasi Batubara

Batubara dapat dikelompokkan menjadi beberapa jenis berdasarkan proses pembentukan batubara yang ditentukan oleh faktor fisik meliputi lamanya pemendaman, naiknya suhu dan tekanan. Perbedaan tingkat batubara ini dikarenakan adanya proses kematangan batubara yang awalnya berupa gambut berubah menjadi lignit (batubara muda), kemudian mengalami perubahan secara bertahap menambah kematangan bahan organik menjadi batubara sub-bituminus, perubahan kimiawi dan fisika terus berlangsung hingga batubara menjadi lebih keras dan warnanya lebih hitam membentuk batubara bituminus kemudian antrasit (Word coal Institute, 2005).

a. Lignit

Batubara lignit bisa disebut sebagai batubara muda yang terbentuk pada tahap awal setelah bahan-bahan organik mengalami sedimentasi dalam waktu yang relatif lama. Butiran-butiran yang terbentuk belum teratur sehingga rapuh dan disebut *soft brown coal* (Killops dan Killops, 1993). Batubara lignit terbentuk selama diagenesis yang terjadi pada suhu kurang dari $50^{\circ}C$. Kandungan karbon dan kadar kalornya masih rendah karena bahan-bahan yang mudah menguap pada batubara ini sekitar 60% serta memiliki indeks vitrinit sebesar 0,3. Batubara jenis ini

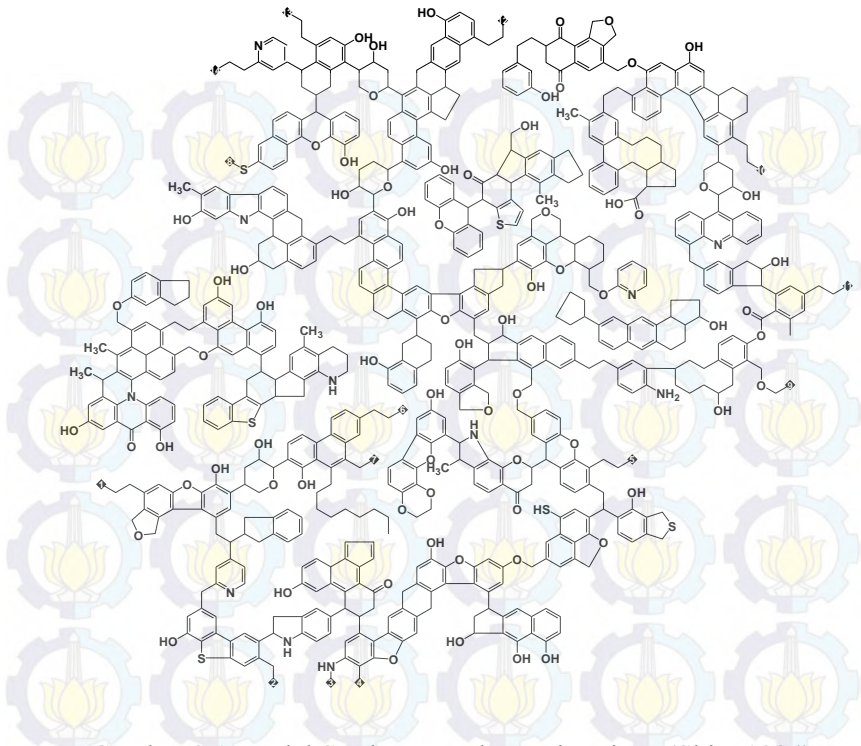
memiliki kandungan karbon sebanyak 70% dan hidrogen 8% sehingga perbandingan H/C adalah 1,5% (Hunt, dkk., 2002). Nilai kalori batubara lignit berkisar antara 4000 sampai 5500 kkal/kg (Killops dan Killops, 1993; Tissot dan Welte, 1984).

b. Sub-bituminus

Batubara sub-bituminus terbentuk pada waktu pemendaman yang lebih lama dibandingkan dengan lignit yaitu pada akhir diagenesis sampai awal katagenesis dengan suhu pemendaman sekitar 50°C. Butiran-butiran pada batubara ini lebih lembut dengan materi yang masih rapuh serta nilai kalorinya masih rendah. Indeks vitrinit dari batubara sub-bituminus sekitar 0,4 sampai 0,6. Kandungan karbon sebanyak 75%, hidrogen 8% dan kandungan bahan yang mudah menguap sekitar 46% (Hunt, dkk., 2002). Kandungan kalori pada batubara sub-bituminus antara 5500-7000 kkal/kg (Killops dan Killops, 1993; Tissot dan Welte, 1984).

c. Bituminus

Bituminus adalah batubara yang memiliki kualitas lebih baik daripada batubara lignit dan sub-bituminus. Batubara bituminus memiliki warna coklat gelap yang mendekati warna hitam. Kandungan karbon dalam batubara bituminus sekitar 80-87% dan hidrogen sebanyak 7-5% dari beratnya. Batubara jenis ini terbentuk melalui pemendaman bahan-bahan organik selama katagenesis pada suhu sekitar 80-170°C, indeks vitrinit dari batubara ini sekitar 0,7 sampai 1,5 dan kandungan bahan organik yang mudah menguap berkisar antara 33-25% (Hunt, dkk., 2002). Kandungan kalori berkisar antara 7000 sampai 8650 kkal/kg (Killops dan Killops, 1993; Tissot dan Welte, 1984). Batubara bituminus termasuk dalam batubara yang belum matang karena struktur makromolekulnya masih banyak mengandung gugus fungsi $-OH$, $-OCH_3$, dan $-COOH$. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 2.1. Gambar tersebut merupakan model struktur dari batubara bituminus oleh Shin (1984) berdasarkan data distribusi atom-atom yang berasal dari analisis elemental batubara.



Gambar 2.1 Model Struktur Batubara Bituminus (Shin, 1984)

d. Antrasit

Batubara antrasit tergolong dalam kelas batubara tertinggi. Batubara ini telah mengalami pematangan yang sempurna dengan kandungan karbon yang stabil. Butiran batu keras dan kompak, memiliki kandungan karbon sekitar 90-94% dengan kadar air sangat sedikit dan nilai kalornya sangat tinggi lebih dari 8650 kkal/kg. Batubara antrasit berwarna hitam berkilauan atau sangat mengkilap, terbentuk pada akhir katagenesis sampai metagenesis dengan suhu pemadaman antara 200 sampai 250°C. Kandungan bahan yang mudah menguap dalam batubara ini sekitar 13-4% dan indeks vitrinitnya antara 2,0

sampai 4,0 (Hunt, dkk., 2002; Killops dan Killops, 1993; Tissot dan Welte, 1984).

Tabel 2.1 Klasifikasi Batubara

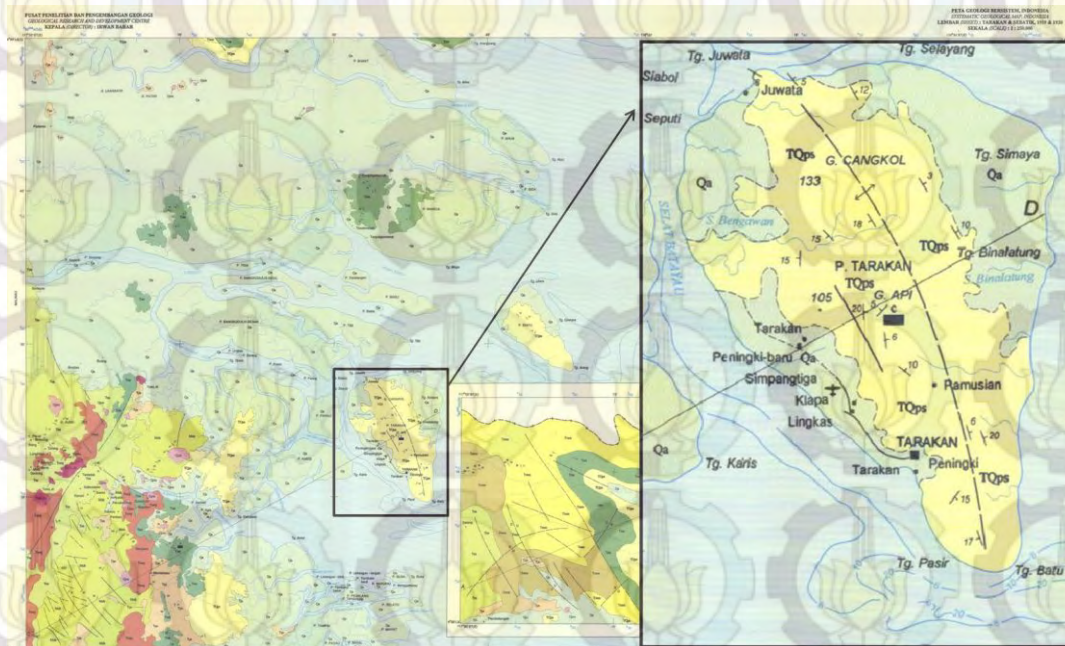
SIFAT	KELAS			
	Lignit	Sub-bituminus	Bituminus	Antrasit
Tahap Pemendaman	Diagenesis		Katagenesis	Metagenesis
Suhu Pemendaman (°C)	<50	50	80-170	200-250
Bahan Volatil (%)	60	46	33-25	13-4
Indeks Vitrinit (%)	0,3	0,4-0,6	0,7-1,5	1,5-4
Komposisi Karbon (%)	70	75	80-87	90-94
Komposisi Hidrogen (%)	8	8	7-5	4-3
Kandungan Kalori (kkal/kg)	4000-5500	5500-7000	7000-8650	>8650
Kandungan Air (%)	35-25	25-10	<10	-
Tekstur Bahan	Tidak teratur dan rapuh	Lembut dan rapuh	Lembut dan rapuh	Keras dan kompak
Peringkat Kematangan	Rendah	Sedang	Tinggi	Sangat tinggi

Klasifikasi jenis batubara berdasarkan komposisi, sifat fisiknya dan parameter kematangannya seperti yang telah dijelaskan diatas dapat dirangkum seperti Tabel 2.1.

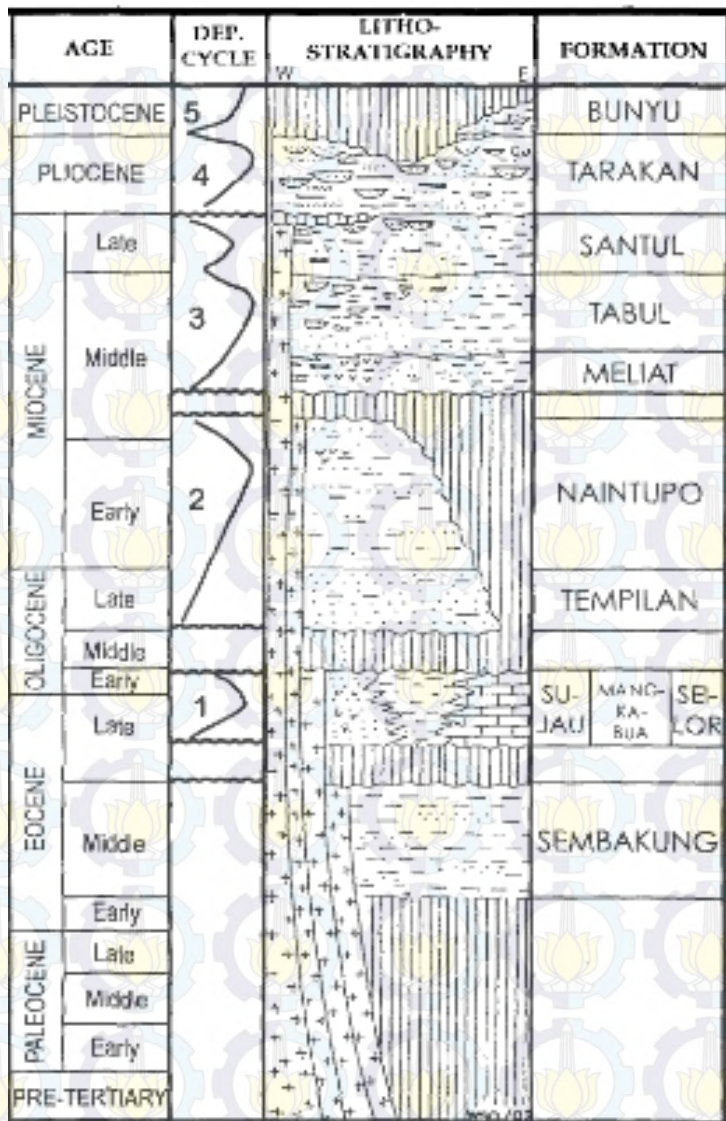
2.3 Geologi Batubara Tarakan dan Sawahlunto

Batubara merupakan salah satu sumber daya alam yang ada di Indonesia. Endapan batubara yang baik digunakan terdapat di cekungan Tersier yang terletak di bagian barat Paparan Sunda, termasuk Pulau Kalimantan dan Sumatera. Di pulau Kalimantan terdapat beberapa cekungan, salah satunya adalah Cekungan Tarakan yang merupakan cekungan sedimentasi terletak di bagian timur laut Kalimantan. Kota Tarakan dahulunya merupakan bagian dari Provinsi Kalimantan Timur namun sejak tahun 2012 Kota Tarakan merupakan bagian dari Provinsi Kalimantan Utara, seiring dengan pemekaran provinsi baru tersebut dari Provinsi Kalimantan Timur. Cekungan Tarakan dibagi lagi menjadi 4 subcekungan yaitu Sub-cekungan Tarakan, Tidung, Berau dan Muara (Satyana, dkk., 1999). Cekungan Tarakan termasuk daerah delta pada cekungan tipe laut pasif dengan kontrol tektonik minor geser lateral. Cekungan ini diindikasikan mengalami pemekaran lantai samudra yang berhubungan dengan patahan-patahan geser berarah ke barat laut. Peta sebaran batubara daerah Tarakan dan sekitarnya dapat dilihat pada Gambar 2.2.

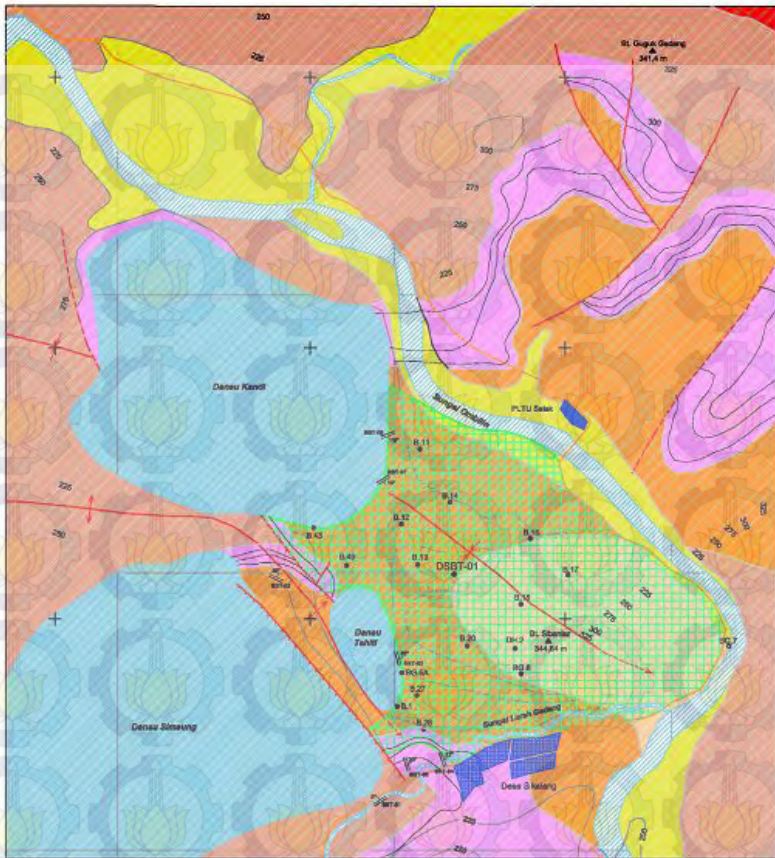
Formasi Tarakan diendapkan pada siklus sedimentasi periode Pliosen. Formasi ini tersusun dari batupasir kuarsa, batu lempung, batu lanau, serpihan dan lapisan batubara yang menunjukkan fase pengendapan delta pada periode Pliosen. Tebal maksimum batubara dari formasi Tarakan sekitar 3 meter pada kedalaman 861 meter (Andriani, dkk., 2013). Pembentukan cekungan Tarakan diawali dengan adanya reaktivasi sesar-sesar tua yang telah terbentuk selama periode Oligosen sampai periode Miosen awal, pertumbuhan sesar ini berhenti sementara waktu karena terjadi fasa transgresif yang pendek. Pesesaran tersebut berlangsung selama periode Pliosen (Satyana, dkk., 1999). Stratigrafi dari formasi Tarakan dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.2 Peta Geologi lembar Tarakan dan Sebatik



Gambar 2.3 Peta stratigrafi dari Formasi Tarakan



Gambar 2.4 Peta sebaran batubara Sawahlunto dan sekitarnya

Batubara Sawahlunto yang terletak di provinsi Sumatera Barat merupakan salah satu formasi batubara di Sumatera. Keadaan lingkungan berupa rangkaian perbukitan dengan sungai utama yaitu sungai Ombilin atau Batang Ombilin yang arah aliran utamanya dari Utara menuju ke Selatan. Iklim di sekitar Sawahlunto sama seperti daerah lain di Indonesia, musim hujan berlangsung antara September hingga Februari dan musim kemarau antara Maret hingga Agustus. Potensi sumberdaya batubara daerah Sawahlunto cukup besar yaitu meliputi daerah

seluas 111 ha atau sekitar 10.995.060 ton (Cahyono, 2011). Peta sebaran batubara daerah Sawahlunto dan sekitarnya dapat dilihat pada Gambar 2.4.

UMUR		NAMA FORMASI		TEBAL (M)	LINKUNGAN PENGENDAPAN	
		PH.SILITONGA & KASTOWO (1995)	RP.KOESOEMADINATA & T.MATASAK (1981)			
KUARTER		Tuf Basal Tuf Bahimpung	F. Ranau		Terestrial	
TERSIER	PLIOSEN	Volkanik tak terpisahkan				
	MIOSEN	Akhir				
		Tengah				
		Awal	Angg. Atas F.Ombilin	F.Ombilin	1400	Neritik
	OLIGOSEN	Akhir	Angg. Bawah F.Ombilin			
		Tengah	F.Sangkarewang	F.Sawahlunto	600	Braided River
		Awal	F.Brani	Angg. Rasau	300	Meandering
	EOSEN		F.Sawahlunto	190	Meandering & Swamp (flood plain)	
			F.Sangkarewang	1400	Lacustrin	
			F.Brani		Alluvial Fan	
	PALEOSEN					
KAPUR						
YURA						
TRIAS		F. Tuhur	F. Tuhur F. Silungkang			
PERM		F. Silungkang				
KARBON		F. Kuantan	F. Kuantan			

Gambar 2.5 Peta stratigrafi dari Formasi Sawahlunto

Secara Geologi daerah Sawahlunto termasuk dalam cekungan Ombilin dengan formasi pembawa batubara adalah formasi Sawahlunto. Zaman pembentukan diperkirakan pada periode Eosen (Cahyono, 2011). Statigrafi dari formasi Sawahlunto dapat dilihat pada Gambar 2.5.

2.4 Biomarka

Biomarka merupakan senyawa turunan dari organisme yang hidup pada zaman dahulu dan terdiri dari komponen organik berupa karbon, hidrogen dan unsur-unsur lainnya. Jumlah prekursor biomarka dalam organisme hidup relatif banyak tetapi setelah mengalami diagenesis dan kenaikan suhu, konsentrasi biomarka pada ekstrak batubara biasanya hanya didapatkan dalam konsentrasi yang sangat kecil (Hunt, dkk., 2002). Senyawa biomarka yang ada pada sumber geologi akan memiliki kerangka utama yang dapat dihubungkan dengan senyawa prekursor yang ada dalam makhluk hidup tertentu (seperti ganggang, bakteri, dan tanaman vaskular). Senyawa biomarka dapat mengalami sedikit perubahan atau tidak berubah sama sekali dari kerangka senyawa organik asalnya dalam kehidupan organisme. Proses perubahan struktur ini dipengaruhi oleh kondisi pemendaman dalam proses geologi selama sedimentasi (Burhan, 2012).

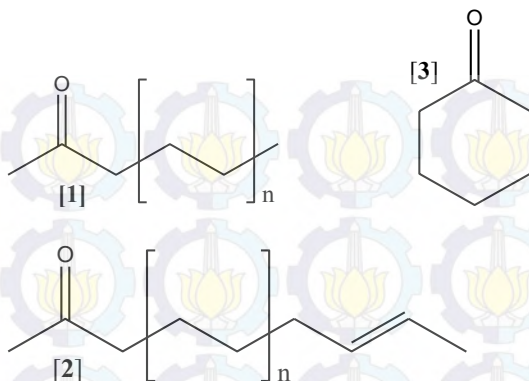
Senyawa biomarka mengalami beberapa reaksi yang sama dengan komponen organik lainnya selama tahap diagenesis. Beberapa reaksi tersebut antara lain defungsionalisasi, aromatisasi, dan isomerasi (Killops dan Killops, 1993). Senyawa organik yang terdapat pada makhluk hidup pada umumnya mempunyai konfigurasi kurang stabil. Pengaruh geotermal selama proses pemendaman mengakibatkan terjadinya isomerasi pada senyawa-senyawa tersebut ke arah konfigurasi yang lebih stabil (Burhan, 2012). Fosil molekul yang stabil dibawah kondisi geologi kebanyakan berasal dari lipid. Biomarka ini memberikan informasi tentang asal usul makhluk hidup dan kondisi lingkungan pemendaman. Dari biomarka juga bisa diketahui tentang kondisi lingkungan, sedimen, kondisi oksidasi, serta kondisi suhu pemendaman (Brocks dan Summons, 2004).

Beberapa aplikasi hasil analisis biomarka dalam geokimia adalah sebagai berikut: dapat memberikan korelasi antara minyak dengan batuan induknya, memberikan taksiran kematangan termal dan biodegradasi yang telah terjadi, peranan variasi regional dalam karakter minyak dan batuan yang dikontrol oleh masukan bahan organik dan karakter dari lingkungan pengendapannya,

serta memberikan informasi kinetik tentang generasi petroleum dan suhu cekungan selama pemendaman (Hunt, dkk., 2002). Hasil analisa biomarka selain untuk menentukan asal-usul batubara juga digunakan sebagai penunjuk kelimpahan sedimen. Hal ini terlihat dari kelimpahan senyawa rantai pendek *n*-alkana, *n*-alkohol dan asam lemak yang semakin berkurang dengan meningkatnya kedalaman lapisan sedimen, sedangkan alkana rantai panjang lebih dominan pada lapisan sedimen yang lebih dalam. Untuk alkohol alifatik dan hidrokarbon alifatik kelimpahannya akan semakin meningkat dengan meningkatnya kedalaman lapisan sedimen (Muri, dkk., 2004).

2.4.1 Senyawa Alkanon

Biomarka senyawa keton terdiri dari senyawa alkanon (keton rantai lurus) baik jenuh (1) ataupun tidak jenuh (2) dan siklik keton jenuh (3). Keberadaan senyawa keton digunakan sebagai indikator sumber dan kondisi lingkungan pengendapan bahan organik. Biomarka dari senyawa keton juga digunakan untuk mengidentifikasi batubara yang masih muda karena senyawa keton masih memungkinkan mengalami evolusi molekular menjadi alkana. Biomarka metil keton merupakan hasil β -oksidasi alkana oleh mikroba yang banyak terdapat di tanah. Proses oksidasi berlangsung selama tahap diagenesis karena masih adanya peranan mikroba (Tuo dan Li, 2005). Volkman, dkk. (1980) menjelaskan bahwa *n*-alkana-2-on jenuh cukup banyak terdapat di alam yang terjadi secara luas dalam tanah dan sedimen yang diperkirakan berasal dari oksidasi *n*-alkana oleh mikroba. Senyawa keton juga dapat ditemukan dalam bentuk aromatik sebagai I-indanon dan I-tetralon dengan rumus molekul $C_nH_{2n-10}O$. Komponen ini diidentifikasi sebagai keton bisiklik dimana gugus karbonil terletak pada cincin aromatik. Meningkatnya kematangan batubara berbanding terbalik dengan menurunnya komposisi senyawa I-indanon sedangkan komposisi senyawa I-tetralon akan meningkat (Wilkes, dkk., 1998).



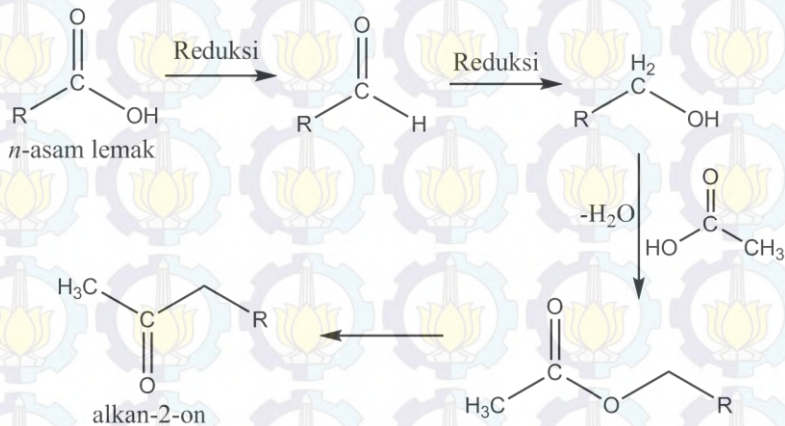
Ditemukannya senyawa *n*-alkana-2-on tak jenuh menunjukkan bahwa secara geologi sampel tersebut berasal dari laut dan danau, bukan dari bahan yang berasal dari tanaman seperti lilin tanaman tingkat tinggi (Rieley, dkk., 1991). Senyawa alkenon yang berupa metil dan etil keton C_{37} - C_{40} dengan dua, tiga, atau empat ketidak jenuhan telah ditemukan dalam sedimen baik baru ataupun purba yang berada di laut dengan salinitas tinggi, komponen ini dibentuk dari beberapa spesies alga haptofita (Lopez, dkk., 2005). Senyawa keton jenuh seperti *n*-etil keton dengan kelimpahan terbesar yang berada pada C_{15} - C_{23} menunjukkan bahwa sumber bahan organik tersebut berasal dari alga, sedangkan jika kelimpahan terbesar berada pada puncak maksimum C_{17} atau C_{19} (C ganjil) menunjukkan bahwa sumber organik tersebut berasal dari mikroorganisme prokariotik (Leif dan Simoneit, 1995).

Senyawa *n*-alkana-2-on dapat diperoleh dari beberapa sumber yaitu:

- Kontribusi langsung senyawa keton dari lilin pada tanaman tingkat tinggi yang mengandung seri homolog C_{23} - C_{33} dengan didominasi jumlah C ganjil dan puncak tertinggi pada C_{29} atau C_{31}
- Hasil β -oksidasi mikroba pada senyawa *n*-alkana yang sesuai dalam sedimen atau sebelum penggabungan dalam sedimen

- c. Dekarboksilasi pada *n*-asam lemak dan oksidasi alkohol. Seperti pemanjangan prekursor asam lemak yang sesuai dan diikuti proses dekarboksilasi menghasilkan rantai alkanon yang lebih panjang dengan didominasi C ganjil dan konstituen utama adalah C₂₇, C₂₉ dan C₃₁. Reaksi perpanjangan asam lemak ditunjukkan pada Gambar 2.6

Selain itu, degradasi mikroba juga dapat memberikan kontribusi utama adanya senyawa *n*-alkana-2-on dalam sedimen daripada masukan langsung keton dari tanaman (Zivotic, dkk.; 2013).

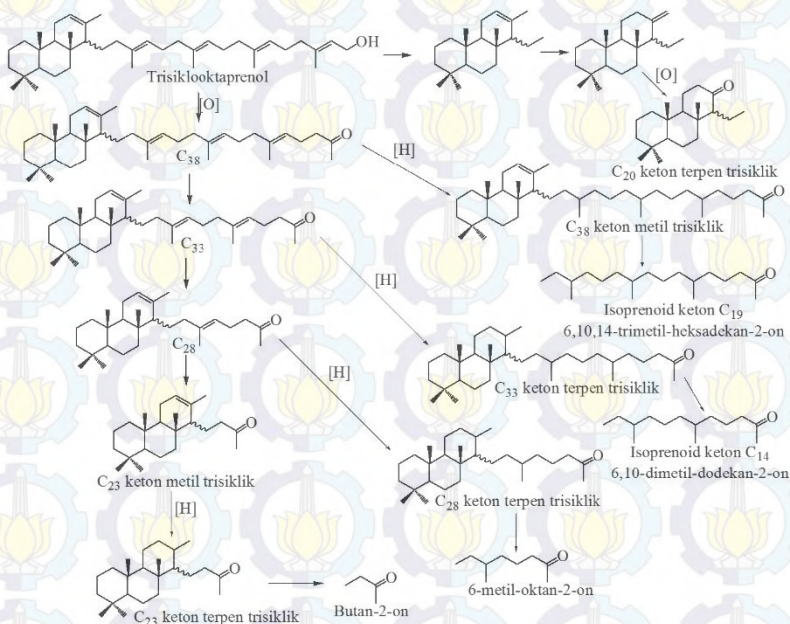


Gambar 2.6 Reaksi perpanjangan asam lemak

2.4.2 Senyawa Isoprenoid Keton

Isoprenoid keton umumnya ditemukan dalam sampel sedimen berupa senyawa 6,10-dimetil-undekan-2-on (isoprenoid keton C₁₃), 6,10-dimetil-dodekan-2-on (isoprenoid keton C₁₄), 6,10,14-trimetil-pentadekan-2-on (isoprenoid keton C₁₈), 6,10,14-trimetil-oktadekan-2-on (isoprenoid keton C₁₉), dan 3,7,11,15-tetrametil-heksadekan-2-on (Ogihara, 2008; Azevedo, 2001; Simoneit, 2004).

Isoprenoid keton C_{13} dan C_{18} yang ditemukan dalam bitumen dapat berasal dari fitol sedangkan metil keton linear berasal dari β oksidasi pada alkana yang sesuai. Isoprenoid metil keton C_{14} dan C_{19} merupakan senyawa yang berasal dari oksidasi ikatan rangkap pada rantai trisiklootaprenol atau hidrokarbon tidak jenuh yang sesuai (Azevedo, dkk., 2001). Biosintesis isoprenoid keton C_{14} dan C_{19} dari senyawa trisiklootaprenol seperti pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Reaksi pembentukan isoprenoid keton C_{14} dan C_{19}

Senyawa isoprenoid keton berupa isoprenoid keton C_{13} , C_{14} , C_{18} , dan C_{19} juga ditemukan dalam sampel batu kapur dari Hokaido. Distribusi senyawa isoprenoid keton C_{13} dan C_{18} dalam sampel tersebut lebih dominan dibandingkan dengan isoprenoid keton C_{14} dan C_{19} . Keberadaan senyawa isoprenoid keton tersebut diasumsikan berasal dari oksidasi lemak ANME (*anaerobic methanotrophic archaea*) (Ogihara, 2008). Senyawa keton yang

terdapat pada sedimen dapat dimungkinkan merupakan turunan dari asam lemak melalui proses reaksi β -oksidasi oleh aktifitas mikroba yang diikuti oleh reaksi dekarboksilasi (Wilkes, dkk., 1998).

2.4.3 Senyawa Keton Hopan

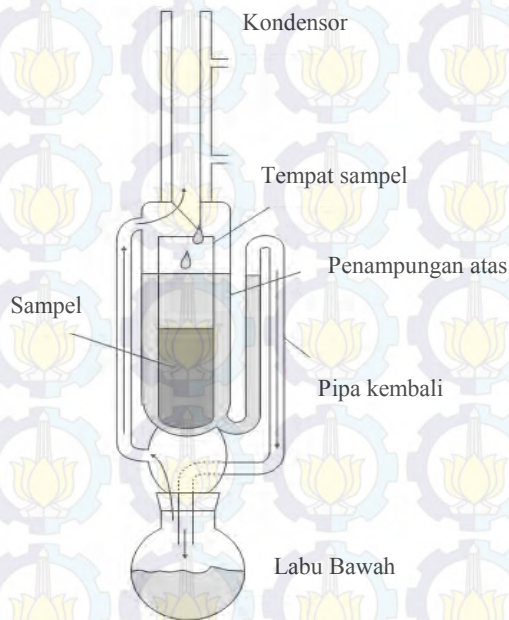
Senyawa hopan merupakan molekul organik yang banyak terdapat dalam sedimen dan minyak mentah. Senyawa ini juga diaplikasikan secara luas dalam bidang geokimia di industri perminyakan. Selama tahap diagenesis terjadi perubahan biologi pada senyawa hopan menjadi bentuk yang lebih stabil (Bishop dan Farrimond, 1995). Hopan digunakan sebagai indikator kematangan dilihat dari perbedaan kestabilan termal pada konfigurasi posisi atom C-17 dan C-21. Konfigurasi $\beta\beta$ merupakan konfigurasi yang paling tidak stabil, sehingga dalam pemendaman akan berubah menjadi konfigurasi $\beta\alpha$ kemudian $\alpha\beta$ seiring dengan meningkatnya kematangan (Lopez-Dias, dkk., 2010). Senyawa hopan umumnya ditemukan dalam bakteri aerobik seperti metanotrof, heterotrof dan sianobakteri, tetapi beberapa senyawa hopan yang memiliki jumlah atom karbon ≤ 30 dapat berasal dari tumbuhan tingkat rendah seperti lumut dan tumbuhan paku. Kelompok senyawa hopan yang ditemukan dalam sedimen bahan organik bervariasi. Senyawa ini dapat berupa bakterihopaneterol, diplopterol, diploptene dan C_{27} koton hopan (Ourisson, dkk., 1979; Sinninghe Damste, dkk., 2004; Lopez Dias, dkk., 2010; Stenova, dkk., 2008). Senyawa keton hopan atau hopanon yang ditemukan dalam sedimen dapat berupa seri homolog C_{27} sampai C_{33} dan senyawa hopanon dengan 1 atau 2 ketidakjenuhan (Burhan, dkk., 2002).

2.5 Metode Analisis Biomarka

2.5.1 Ekstraksi Soxhlet

Ekstraksi soxhlet termasuk dalam ekstraksi fase padat dimana zat yang akan diekstrak bukan berupa larutan melainkan

bahan yang berupa padatan. Dalam sampel padatan tersebut terdapat komponen organik yang berikatan kimia dengan substrak padat seperti silika atau polimer. Komponen organik tersebut kemudian dielusi dari sampel padatan dengan melewati pelarut organik yang sesuai (Robinson, dkk., 2005). Padatan yang akan diekstrak terlebih dahulu dihaluskan dengan cara ditumbuk atau diiris-iris untuk memperluas area kontak antara sampel dengan pelarut. Padatan yang telah dihaluskan kemudian dibungkus dengan kertas saring lalu dimasukkan ke dalam alat ekstraksi soxhlet.



Gambar 2.8 Alat Ekstraksi Soxhlet

Ekstraksi soxhlet (Gambar 2.8) termasuk dalam ekstraksi kontinu. Pelarut ekstraksi dipanaskan sampai titik didihnya. Pelarut melewati sampel dan membawa beberapa komponen organik yang terekstrak menuju labu bawah, sehingga konsentrasi komponen yang terekstrak dalam labu bawah meningkat (Harvey, 2000). Ekstraksi soxhlet ini bertujuan untuk mengekstrak

komponen senyawa-senyawa organik yang ada pada sampel batubara dengan menggunakan pelarut yang sesuai. Umumnya pelarut yang digunakan untuk ekstraksi batubara adalah diklorometana, metanol, *n*-heksana, kloroform atau aseton. Pemilihan pelarut ini bergantung pada hasil ekstraksi yang ingin didapat.

Pelarut diklorometana dapat digunakan dalam proses ekstraksi soxhlet pada sampel batubara untuk mendapatkan senyawa hidrokarbon alifatik dan aromatik (Bocker, dkk., 20013; Havelcova, dkk., 2012). Campuran azeotrop dari diklorometana dan metanol (93:7) yang digunakan untuk ekstraksi soxhlet sampel batubara menghasilkan ekstrak senyawa polar yang lebih banyak daripada dengan menggunakan pelarut diklorometana saja (Alias, dkk., 2012; Farhaduzzaman, dkk., 2012; Mollenhauer, dkk., 2008; Nytoft, dkk., 2011). Variasi campuran pelarut diklorometana:metanol (7,5:1, v/v) juga dapat digunakan dalam proses ekstraksi soxhlet sampel sedimen (Kenig, dkk., 2005). Variasi perbandingan campuran pelarut diklorometana:metanol (9:1) juga dilakukan oleh Diefendrof, dkk. (2014) untuk ekstraksi soxhlet sampel sedimen selama 24 jam. Glombitza, dkk.. (2011) juga melakukan ekstraksi soxhlet pada sampel batubara dengan menggunakan campuran pelarut aseton (38%), metanol (30%) dan kloroform (32%) untuk mendapatkan hasil senyawa alkil ester.

2.5.2 Kromatografi Kolom

Kromatografi merupakan salah satu cara untuk memisahkan komponen dalam suatu campuran. Kromatografi cair dan kromatografi gas biasanya digunakan untuk memisahkan komponen minyak bumi berdasarkan pada partisinya diantara fase gerak dan fase diam dalam kolom kromatografi. Metode klasik dari kromatografi cair adalah dengan menggunakan pipa gelas dengan diameter antara 10 sampai 50 mm dan panjang kolom biasanya 50 sampai 500 cm dengan menggunakan partikel padat sebagai fase diam (Skoog, dkk., 1980).

Kromatografi cair adalah proses pemisahan yang didasarkan pada interaksi antara larutan dengan gugus aktif pada adsorben padatan yang halus sebagai fase diam. Adsorben yang biasanya digunakan dalam kolom adalah alumina, arang kayu atau bisa juga menggunakan silika gel (Jeffery, dkk., 1989). Cara kerja dari kromatografi kolom adalah campuran yang akan dipisahkan diletakkan diatas bagian kolom penyerap, kemudian eluen dialirkan melalui kolom dan aliran ini menyebabkan pita bergerak ke bawah dengan laju yang berbeda, sehingga terjadi pemisahan pita. Selanjutnya pita yang keluar ditampung berupa fraksi yang keluar dari kolom. Kecepatan pergerakan dari suatu komponen bergantung pada seberapa kuatnya komponen tertahan oleh fase diam di dalam kolom.

Pada tahun (2009), Widodo, dkk., melakukan fraksinasi pada ekstrak sampel batubara yang diambil dari formasi Balikpapan dan formasi pulau Balang dengan menggunakan kromatografi kolom yang berisi silika gel sebagai fase diam. Eluen yang dipakai adalah *n*-heksana, *n*-heksana:diklorometana (90:10 v/v), diklorometana, dan metanol sehingga diperoleh fraksi hidrokarbon jenuh, hidrokarbon aromatik, ester atau keton, dan polar (komponen NSO) secara berurutan. Fraksinasi ekstrak batubara lignit juga dapat dilakukan menggunakan pelarut heksana dan heksana:diklorometana (40:60) secara berturut untuk memperoleh fraksi hidrokarbon jenuh dan aromatik (Havelcova, dkk., 2012). Fraksi alifatik, aromatik, dan polar dapat diperoleh melalui kolom kromatografi menggunakan pelarut heksana, heksana:diklorometana (4:1), dan diklorometana:metanol (4:1) secara berturut-turut (French, dkk., 2012). Pelarut *n*-heksana, *n*-heksana:diklorometana (2:1), *n*-heksana:diklorometana (1:1) dan diklorometana:metanol (1:1) digunakan dalam proses fraksinasi secara berturut-turut untuk memperoleh fraksi hidrokarbon jenuh, aromatik, keton dan ester, serta fraksi polar (Ogihara, 2008). Ekstrak organik dari sampel batubara dapat juga difraksinasi menggunakan pelarut isoheksana untuk mendapatkan fraksi hidrokarbon jenuh, pelarut diklorometana untuk fraksi aromatik dan diklorometana/metanol untuk fraksi polar (Zivotic, dkk., 2008).

2.5.3 Kromatografi Gas-Spektrometri Massa

Kromatografi adalah metode fisiko-kimia pemisahan komponen dalam campuran baik larutan atau gas, prinsipnya sama dengan proses distilasi, kristalisasi dan ekstraksi fraksinasi (Rouessac dan Rouessac, 2007). Kromatografi gas adalah tehnik kromatografi dimana fase geraknya adalah gas. Dalam kromatografi gas, sampel berupa gas atau cairan disuntikkan ke dalam aliran gas inert sebagai fase gerak atau sering disebut sebagai gas pembawa. Sampel dibawa melalui kolom kapiler dimana komponen sampel akan dipisahkan berdasarkan pada kemampuannya untuk berdistribusi diantara fase gerak dan fase diam. Fase gerak yang biasanya digunakan untuk kromatografi gas adalah He, Ar, dan N₂ yang bersifat inert terhadap sampel dan fase diam (Harvey, 2000).

Kromatografi gas dapat digunakan untuk memisahkan analit dalam matriks yang kompleks, namun tidak semua sampel dapat dianalisis menggunakan kromatografi gas. Sampel harus bersifat mudah menguap agar bisa melewati kolom. Larutan yang memiliki sifat volatil rendah akan tertahan pada kolom dan terelusi terus-menerus selama analisis sampel berikutnya, sedangkan larutan non-volatil akan memadat di dalam kolom sehingga dapat menurunkan daya guna kolom (Harvey, 2000). Perbedaan rasio partisi antar fase dalam proses pemisahan dipengaruhi oleh sifat volatil komponen yang berbeda-beda (misalnya titik didih). Aplikasi pertama dari kromatografi gas adalah untuk sampel hidrokarbon minyak bumi karena dapat memisahkan lebih banyak komponen daripada yang dapat dicapai oleh proses distilasi fraksinasi yang digunakan dalam penyulingan minyak (Robinson, dkk., 2005).

Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM) adalah kromatografi gas yang digabungkan dengan detektor *Mass Spectrometer* (MS). Pada proses ionisasi dalam detektor spektroskopi massa, semua molekul (gas pembawa, zat terlarut, dan pelarut) akan terionisasi, dan ion-ionnya dipisahkan berdasarkan perbandingan massa dan muatannya (m/z) (Harvey,

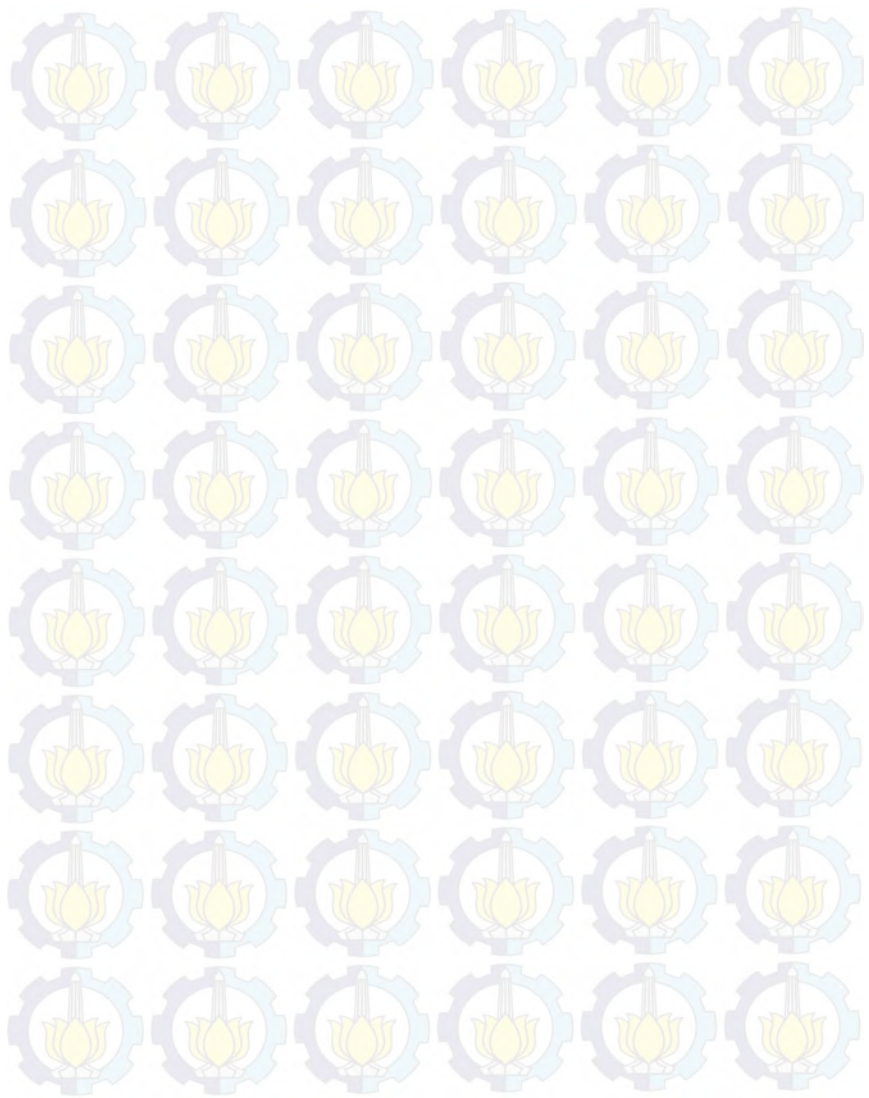
2000). Spektra massa yang diperoleh digambarkan dengan kelimpahan ion vs rasio m/z . Dalam spektroskopi massa, molekul-molekul organik ditembak dengan berkas elektron dan kemudian diubah menjadi ion-ion yang bermuatan positif serta bertenaga tinggi, ion-ion ini masih bisa terpecah menjadi ion-ion yang lebih kecil. Pelepasan sederhana sebuah elektron dari molekul menghasilkan sebuah ion yang beratnya merupakan berat molekul sebenarnya, ion ini disebut molekular ion yang biasanya dilambangkan dengan M^+ . Ion yang paling banyak terbentuk dalam ruang ionisasi memberikan kenaikan peak paling tinggi pada sepektrum massa dan disebut sebagai puncak dasar atau *base peak* (Pavia, dkk., 2001). Puncak dasar tersebut menggambarkan karakteristik fragmentasi dari senyawa hidrokarbon tertentu karena merupakan fragmentasi ion yang paling stabil, sehingga proses identifikasi senyawa dapat dilakukan dengan cara interpretasi spektra berdasarkan fragmen khas yang dihasilkan. Beberapa puncak dasar dari senyawa hidrokarbon dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM) banyak digunakan untuk analisis senyawa biomarka baik pada sedimen, minyak, batubara serta endapan bahan organik lain. Fragmentogram fraksi keton pada sampel batubara yang diteliti oleh Tuo dan Li (2005) dianalisis menggunakan ion fragmen m/z 59 atau 58 untuk senyawa *n*-alkan-2-on, m/z 72 untuk senyawa *n*-alkan-3-on dan m/z 86 untuk *n*-alkan-4-on. Senyawa isoprenoid metil keton pada sampel sedimen dapat dianalisis menggunakan puncak dasar pada m/z 58, sedangkan senyawa keton terpen trisiklik dapat dianalisis pada fragmen ion m/z 191 (Azevedo, dkk., 2001). Senyawa keton hopan yang banyak terdapat dalam sedimen juga dapat dianalisis pada puncak dasar m/z 191 (Burhan, dkk., 2002) dan senyawa β -amirenon sebagai penanda asal usul bahan organik dari tumbuhan dapat dianalisis pada puncak dasar m/z 204 (Stenova, 2008).

Tabel 2.2 Karakteristik ion fragmen biomarka senyawa hidrokarbon (Peters, dkk., 2005; Tuo dan Li, 2005; Dong, dkk., 1993; Azevedo, 2001; Philp, 1985)

Senyawa Hidrokarbon	Ion Fragmen m/z
Isoprenoid asiklik	183, 253
Pristan/fitan	183
Skualen	410, 183, 239
Sterana	217
Hopana dan hopanon	191
24-isopropilkolestan	217
Bisiklik seskiterpen	123
Kadinan	369
Terpen trisiklik, keton terpen trisiklik	191
Gammaseran	412, 191
Perilen	252
Monoaromatik steroid	253
Triaromatik steroid	231
<i>n</i> -alkana	57
Fenantren	223
Fenilalkana	91, 105
<i>n</i> -alkan-2-on	57, 58 atau 59
<i>n</i> -alkan-3-on	72
<i>n</i> -alkan-4-on	86
Sikloheksana dan sikloheksil keton	83

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain lumpang beserta mortirnya, seperangkat alat ekstraksi soxhlet, seperangkat alat distilasi, gelas ukur, botol vial, corong tulip, neraca analitik, oven, *hot plate*, *vacum rotary evaporator*, kolom kromatografi, pipet pasteur, seperangkat alat Kromatografi Gas Spektroskopi Massa (KG-SM), bom kalorimeter, gelas piala, erlenmeyer, dan peralatan gelas lainnya yang mendukung.

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel batubara Tarakan dan batubara Sawahlunto, diklorometana p.a, metanol 99,8% p.a, aseton p.a, kloroform p.a, *n*-heksana p.a, etil asetat p.a, HCl 37% p.a, aquades, *sea sand*, silika gel 60 (0,063-0,200 mm, Merck TA1361234 70-230 mesh ASTM), *cellite* 545 (Merck K32088193 ukuran partikel 0,02-0,1 mm), serbuk Cu, *molecular sieve* 0,3 nm (Merck K41872604), gas N₂, kertas saring, aluminium foil, dan kapas.

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Persiapan Alat dan Bahan

Seluruh peralatan gelas dan beberapa bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini harus dikondisikan dalam keadaan geokimia.

- Untuk peralatan soxhlet, corong tulip, gelas ukur dan peralatan gelas lain dicuci menggunakan air sabun hingga bersih atau direndam dalam *ultrasound* kurang lebih selama

15 menit. Dibilas dengan aquades dan dilanjutkan dengan aseton dan dikeringkan. Selanjutnya semua peralatan gelas tersebut dibilas kembali dengan diklorometana kemudian ditutup menggunakan aluminium foil agar tetap steril.

- Pipet tetes, *sea sand*, kapas dan silika gel dicuci dengan kloroform melalui proses soxhletasi selama 48 jam kemudian disimpan diwadiah yang telah dikondisikan secara geokimia.
- Semua pelarut yang digunakan seperti aseton, diklorometana, kloroform, *n*-heksana, etil asetat, dan metanol didistilasi, dalam proses distilasi ini digunakan *molecular sieve* untuk menyerap molekul air yang tercampur dalam pelarut.

3.2.2 Uji Pendahuluan

Sampel batubara Tarakan dan Sawahlunto sebelum digunakan dalam proses analisis biomarka dilakukan pengujian nilai kalori terlebih dahulu. Sebanyak 0,2 gram butiran batubara yang telah kering dimasukkan ke dalam bom kalorimeter. Hasil yang diperoleh berupa nilai kalori per satuan gram sampel.

3.2.3 Ekstraksi Batubara

Sampel batubara Tarakan dan Sawahlunto dihaluskan menggunakan lumpang beserta mortarnya hingga diameter butiran sampel berukuran 100 mesh. Sebanyak 200 gram batubara Tarakan dan 9 gram batubara Sawahlunto diekstraksi menggunakan metode soxhlet mengikuti metode Fardaduzzaman, dkk. (2012). Pelarut yang digunakan merupakan campuran diklorometana:metanol (93:7) dengan pemanasan pada suhu 40°C. Masing-masing ekstrak organik yang diperoleh kemudian dipekatkan dari pelarutnya menggunakan *vacum rotary evaporator*, kemudian dialiri gas N₂ hingga diperoleh ekstrak organik kering sebanyak 57,3288 gram (28,66%) batubara Tarakan dan 0,6434 gram (7,12 %) batubara Sawahlunto.

3.2.4 Fraksinasi Ekstrak Organik

Sebanyak 0,5 gram ekstrak organik yang diperoleh dari masing-masing sampel difraksinasi dengan menggunakan

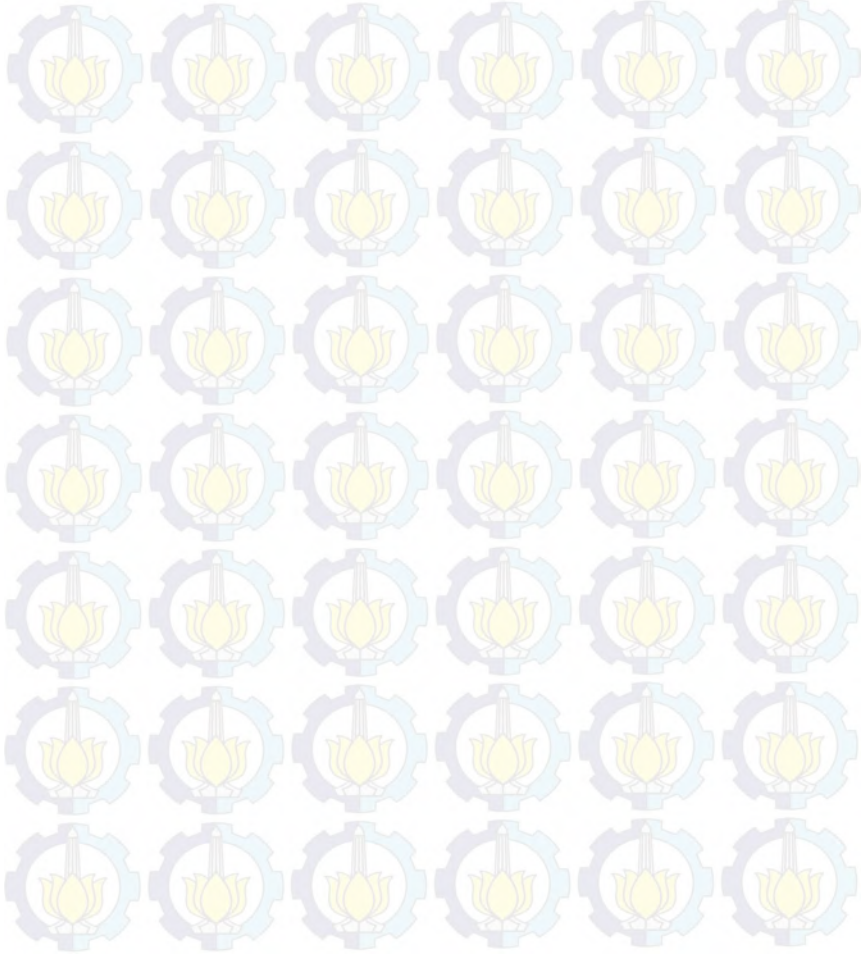
kromatografi kolom yang menggunakan silika gel sebagai fase diamnya. Fraksinasi ini digunakan untuk memisahkan campuran dari ekstrak bahan organik sehingga didapatkan fraksi alifatik, fraksi aromatik, fraksi keton dan fraksi polar.

Eluen yang digunakan dalam proses fraksinasi ini dirujuk dari metode Widodo, dkk. (2009) yang menggunakan pelarut *n*-heksana untuk mendapatkan fraksi alifatik, fraksi aromatik didapatkan melalui elusi menggunakan pelarut *n*-heksana:diklorometana (9:1 v/v), untuk mendapatkan fraksi keton digunakan pelarut diklorometana, sedangkan fraksi polar diperoleh dengan elusi menggunakan pelarut metanol. Masing-masing fraksi yang diperoleh dipekatkan dari pelarutnya menggunakan *vacum rotary evaporator*. Kemudian dialiri gas N₂ sehingga diperoleh fraksi keton pekat sebanyak 0,1286 gram (25,72 %) batubara Tarakan dan 0,1140 gram (17,27 %) batubara Sawahlunto. Fraksi keton kemudian dianalisis menggunakan Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KG-SM).

3.2.5 Analisis Kromatografi Gas-Spektrometri Massa (KGSM)

Masing-masing 1 mg sampel fraksi keton yang diperoleh dari proses fraksinasi dilarutkan dalam dalam 1 mL pelarut diklorometana. Lalu diambil 0,5 μ L untuk diinjeksikan ke dalam instrumen KG-SM. Kromatografi gas yang digunakan adalah Kromatografi Gas Agilent yang dihubungkan ke Spektrometri Massa Agilent 122-5561. Kromatografi gas dilengkapi dengan kolom kapiler yang berisi butiran silika DB-5 MS (60 m x 0,25 mm ID x 0,10 μ m), gas pembawa yang digunakan adalah Helium. Kondisi analitik yang dipakai yaitu pengaturan suhu kolom seperti berikut: suhu awal 70 °C selama 1 menit kemudian diprogram dari suhu 70 °C sampai 150 °C dengan kenaikan suhu sebesar 10 °C/menit, lalu suhu dinaikkan lagi dengan laju kenaikan sebesar 2°C/menit sampai suhu 290°C dan dari 290-315 °C dengan laju kenaikan 5 °C/menit dengan isothermal selama 30 menit pada 315 °C. Sepektra massa yang diperoleh melalui pengamatan dari *m/z*

50 sampai 550 dengan energi ionisasi sebesar 70 eV dianalisis menggunakan rujukan dari penelitian sebelum-sebelumnya. Seluruh puncak pada kromatogram diidentifikasi berdasarkan hasil fragmentogram yang diperoleh dan diinterpretasikan sehingga diperoleh struktur senyawa hidrokarbon yang ada pada sampel tersebut.



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Uji Pendahuluan

Sampel batubara yang telah kering ditimbang sebanyak 0,2 gram dan dimasukkan ke dalam bom kalori meter. Uji pendahuluan digunakan untuk menentukan nilai kalori batubara sebelum digunakan dalam proses analisis biomarka. Nilai kalori yang diperoleh dapat digunakan untuk menentukan peringkat kematangan batubara. Hasil pengujian ini menunjukkan nilai kalori batubara Tarakan sebesar 5226 kal/g dan nilai kalori batubara Sawahlunto sebesar 3674 kal/g. Klasifikasi batubara Tarakan menurut Tabel 2.1 termasuk dalam batubara lignit dengan peringkat kematangan rendah dan batubara Sawahlunto belum termasuk batubara lignit atau dapat dikatakan memiliki peringkat kematangan yang sangat rendah.

4.2 Ekstraksi Batubara

Sampel batubara yang telah dihaluskan hingga berukuran 100 mesh ditimbang sebanyak 200 gram batubara Tarakan dan 9 gram batubara Sawahlunto, selanjutnya masing-masing sampel diekstraksi soxhlet menggunakan pelarut diklorometana:metanol (93:7) pada suhu 40°C. Ekstrak yang diperoleh berupa cairan berwarna kuning kecoklatan kemudian diuapkan pelarutnya atau dipekatkan dengan menggunakan alat *vacum rotary evaporator*. Ekstrak pekat tersebut kemudian dipindahkan ke dalam botol vial dan dikeringkan dengan dialiri gas N₂ sehingga diperoleh ekstrak organik kering dengan massa 57,3288 gram (28,66 %) untuk sampel batubara Tarakan dan 0,6434 gram (7,12 %) untuk batubara Sawahlunto. Ekstrak kering yang didapatkan merupakan ekstrak organik total (EOT). Ekstrak organik total dari batubara Tarakan lebih banyak daripada batubara Sawahlunto. Hal ini menunjukkan bahwa kadar kandungan bitumen dalam batubara Tarakan lebih banyak, sedangkan pada batubara Sawahlunto

masih banyak mengandung kerogen yang merupakan bahan organik dalam batubara yang tidak dapat larut didalam pelarut organik.

4.3 Pemisahan Ekstrak Batubara

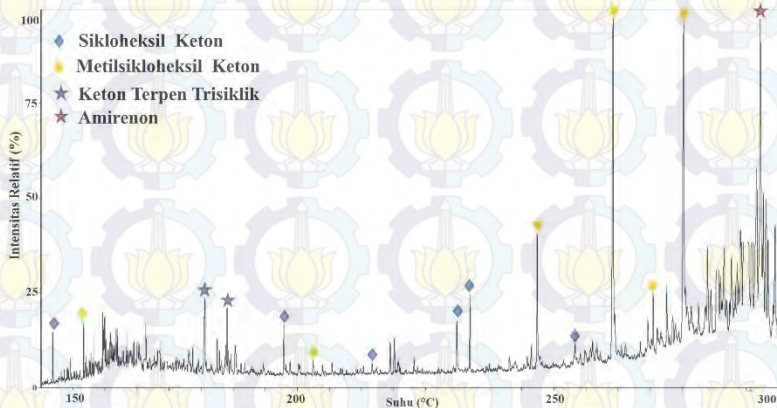
EOT yang telah didapatkan dari proses ekstraksi soxhletasi selanjutnya difraksinasi untuk mendapatkan fraksi alifatik, aromatik, keton dan polar dengan menggunakan metode kromatografi kolom. Hasil fraksinasi selanjutnya dianalisis untuk memperoleh profil biomarkanya. Kolom kromatografi yang digunakan merupakan kolom yang berisi silika gel sebagai fase diam dan telah dijenuhkan dengan *n*-heksana, sebagian silika gel yang digunakan diimpregnasi dahulu dengan ekstrak organik yang telah dilarutkan dalam kloroform. Fraksinasi didasarkan pada perbedaan kepolaran dari senyawa-senyawa yang terkandung dalam ekstrak organik total tersebut sehingga memerlukan eluen yang berurutan kepolarannya. Eluen pertama yang paling non-polar digunakan adalah *n*-heksana untuk mendapatkan fraksi alifatik, eluen kedua yaitu *n*-heksana:diklorometana (9:1) untuk mendapatkan fraksi aromatik, eluen ketiga yaitu diklorometana untuk mendapatkan fraksi keton, dan eluen terakhir adalah metanol untuk mendapatkan fraksi polar (Widodo, dkk., 2009). Pengontrolan turunnya masing-masing fraksi dilakukan dengan melakukan pengujian pada noda eluen yang dipakai dibandingkan dengan tetesan hasil kromatografi kolom, jika totalan antara noda eluen dan noda hasil kromatografi menunjukkan noda yang sama dibawah sinar UV maka proses pemisahan menggunakan kromatografi kolom telah selesai. Masing-masing hasil fraksinasi ditampung dalam labu bundar kemudian diuapkan pelarutnya menggunakan *rotary evaporator* lalu dipindah ke dalam botol vial dan dikeringkan menggunakan gas N₂. Fraksinasi dengan kromatografi kolom menghasilkan fraksi keton sebanyak 0,1286 gram (25,72 %) untuk batubara Tarakan dan 0,1140 gram (17,72 %) dari batubara Sawahlunto, hasil dari fraksinasi berupa padatan berwarna coklat kehitaman.

4.4 Identifikasi Senyawa Biomarka Batubara

Komposisi senyawa biomarka pada fraksi keton dari batubara Tarakan dan Sawahlunto dianalisis menggunakan kromatografi gas Agilent yang dilengkapi spektroskopi massa dengan kolom kapiler tipe Agilent 122-5561 DB-5 MS yang bersifat non polar dengan panjang kolom 60 meter dan gas pembawa yang digunakan berupa gas Helium.

4.4.1 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Keton Batubara Tarakan

Hasil analisis fraksi keton dari ekstrak batubara Tarakan menggunakan KG-SM dapat dilihat seperti pada Gambar 4.1.



Gambar 4. 1 Kromatogram ion total fraksi keton batubara Tarakan

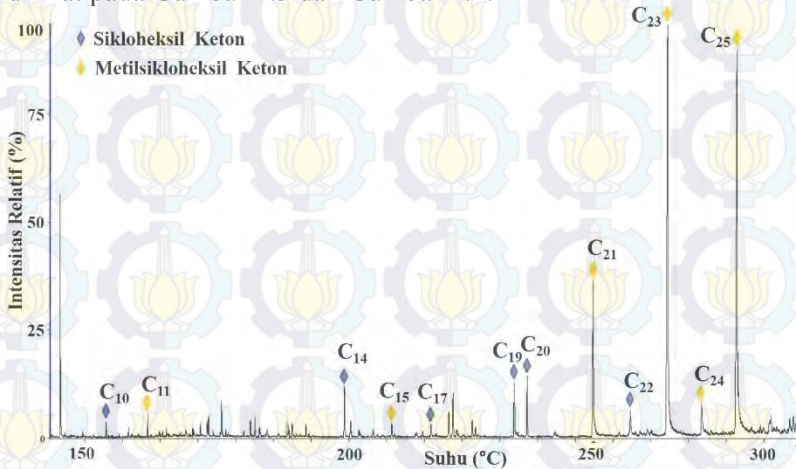
Kondisi KG-SM: kolom kapiler leburan silika DB-5, gas pembawa Helium. Program suhu: 70 °C (ditahan 1 menit) sampai 150 °C dengan 10 °C/menit, 150-290°C dengan 2 °C/menit dan 290 sampai 315°C (ditahan 6 menit) dengan 5 °C/menit.

a. Senyawa Sikloheksil Keton

Keberadaan senyawa sikloheksil keton pada fraksi keton batubara Tarakan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 83 yang merupakan puncak dasar dari senyawa siklik enam

(Dong, dkk., 1993). Puncak ini teridentifikasi sebagai akibat lepasnya rantai samping pada senyawa siklik sehingga meninggalkan fragmen sikloheksil (C_6H_{11})⁺. Fragmentogram m/z 83 pada fraksi keton batubara Tarakan ditunjukkan pada Gambar 4.2.

Spektrum massa pada senyawa sikloheksil keton memiliki puncak tertinggi pada m/z 83. Dari puncak tersebut selanjutnya terjadi penurunan intensitas puncak secara linear pada m/z 97, 111, 125, 139 dan seterusnya dengan penambahan nilai sebesar 14 yang merupakan perpanjangan rantai berupa gugus metilen ($-CH_2-$). Beberapa spektrum massa senyawa sikloheksil keton dapat dilihat pada Gambar 4.3 dan Gambar 4.4.

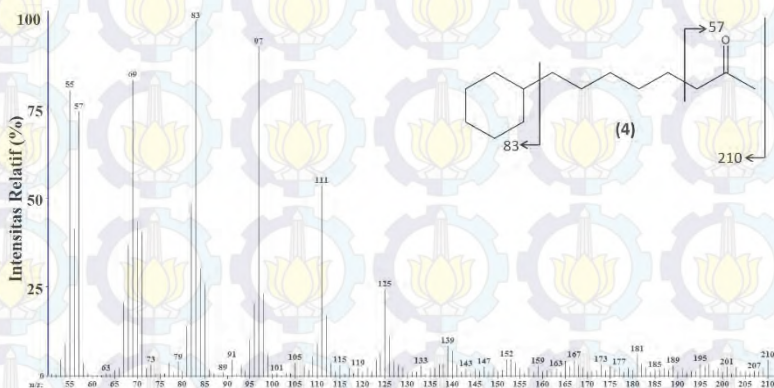


Gambar 4. 2 Fragmentogram massa m/z 83 senyawa sikloheksil keton dan metilsikloheksil keton, fraksi keton batubara Tarakan

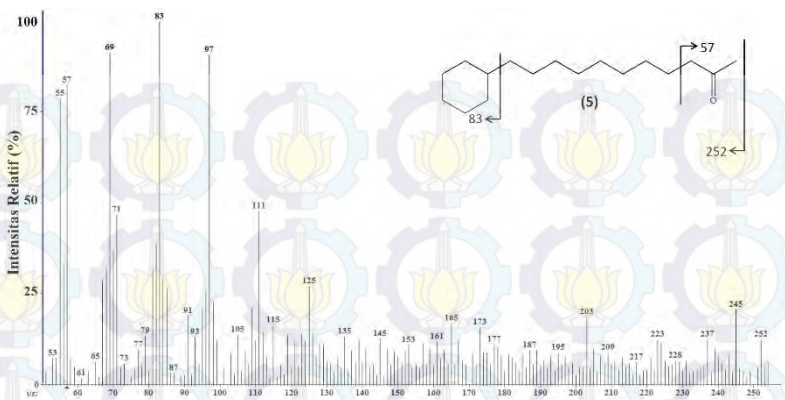
Kondisi KG-SM: kolom kapiler leburan silika DB-5, gas pembawa Helium. Program suhu: 70 °C (ditahan 1 menit) sampai 150 °C dengan 10 °C/menit, 150-290°C dengan 2 °C/menit dan 290 sampai 315°C (ditahan 6 menit) dengan 5 °C/menit.

Interpretasi spektrum massa fraksi keton pada puncak C_{14} seperti pada Gambar 4.3 menunjukkan puncak tertinggi pada m/z

83 yang merupakan ciri khas dari spektrum massa senyawa siklik enam, puncak ini terbentuk akibat cincin siklo yang bersifat jenuh akan cenderung melepaskan rantai samping alkil pada ikatan- α dan meninggalkan muatan positif pada fragmen cincin siklo (Silverstein, dkk., 2005). Untuk fragmen ion m/z 97, 111, 125, 139 dan seterusnya hingga m/z 210 sebagai ion molekulnya dengan penambahan kelipatan 14 menunjukkan adanya rantai samping berupa perpanjangan rantai dengan penambahan gugus metilen ($-\text{CH}_2-$) dan membentuk pola linier, sehingga dapat diketahui bahwa senyawa alkil keton yang ada pada sikloheksana merupakan monosubstitusi. Interpretasi spektrum massa tersebut dapat meramalkan bahwa senyawa pada puncak C_{14} adalah 8-sikloheksiloktan-2-on ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$) (4). Spektrum massa fraksi keton pada puncak C_{17} Gambar 4.4 memiliki hasil spektrum yang serupa dengan puncak C_{14} dengan puncak tertinggi pada m/z 83 dan fragmen seterusnya mengalami penurunan secara linier seiring dengan penambahan kelipatan 14 (gugus metilen) sampai pada m/z 252 yang merupakan ion molekularnya sehingga dapat diketahui bahwa senyawa pada puncak C_{17} merupakan senyawa 11-sikloheksilundekan-2-on ($\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}$) (5).



Gambar 4.3 Spektrum massa puncak C_{14} senyawa sikloheksil keton, fraksi keton batubara Tarakan



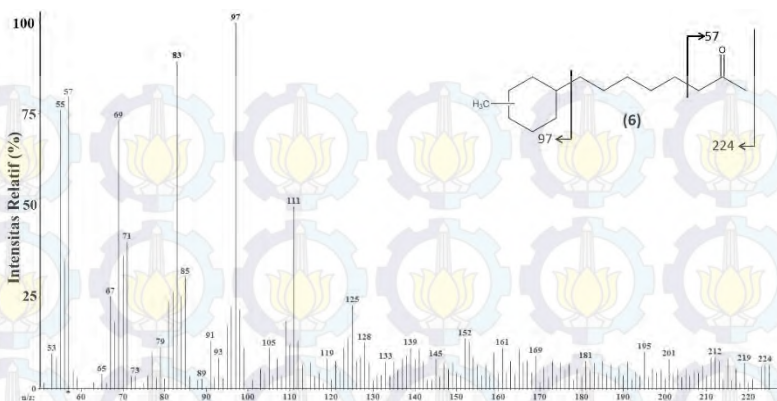
Gambar 4.4 Spektrum massa puncak C_{17} senyawa sikloheksil keton, fraksi keton batubara Tarakan

Senyawa sikloheksil keton ini tidak menunjukkan adanya seri homolog dimana diketahui bahwa puncak yang memiliki kesamaan spektrum seperti pada puncak C_{14} dan C_{17} yang merupakan senyawa 8-sikloheksiloktan-2-on dan 11-sikloheksilundekan-2-on adalah puncak C_{10} , C_{14} , C_{17} , C_{19} , C_{20} dan C_{22} . Senyawa sikloheksil keton yang ditemukan dalam batubara Tarakan dianalogikan terhadap senyawa alkilsikloheksana yang banyak terdapat dalam endapan bahan organik. Keberadaan senyawa *n*-alkilsikloheksana pada sampel endapan bahan organik dengan puncak tertinggi pada C_{17} dan C_{19} serta atom ganjil lebih dominan menunjukkan bahwa sampel berasal dari siklusasi asam lemak pada alga dan terdapat sedikit kontribusi dari bakteri *thermoacidophilic*, *Bacillus acidocaldarius* (Fowler, dkk., 1986). Sampel yang mengandung senyawa *n*- C_{16} sampai *n*- C_{19} alkilsikloheksana berarti bahwa prekursor dari pembentuk sampel merupakan asam 11-sikloheksil undekanoat dan asam 13-sikloheksil tridekanoat yang berasal dari bakteri. Kedua senyawa tersebut dapat mengalami oksidasi dan reduksi pada gugus fungsi karbonil dalam rantai alkil selama tahap diagenesis sehingga mengalami perubahan menjadi senyawa alkana berupa alkilsikloheksana (Dong, dkk., 1993). Adanya hubungan antara asam sikloheksil-alkanoat dengan bakteri *acidothermophilic Alicyclobacillus* spp. dalam sampel yang telah diteliti oleh

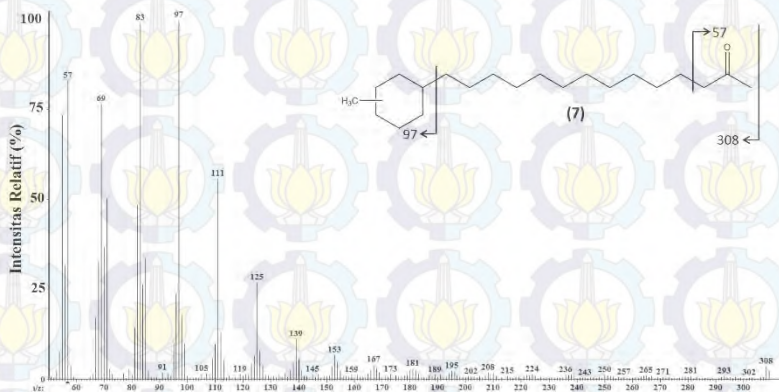
Rodrigues, dkk. (2005) menunjukkan bahwa senyawa alkilsikloheksana berasal dari senyawa asam sikloheksil alkanolat yang merupakan unsur pokok pada membran lemak dari bakteri *Alicyclobacillus* spp.

Senyawa sikloheksil keton dan metilsikloheksil keton telah ditemukan dalam batubara Tarakan. Senyawa keton yang berupa alkan-2-on umumnya memiliki kesamaan distribusi dengan senyawa alkana yang teridentifikasi dalam suatu sampel. Hal ini memberikan kemungkinan bahwa senyawa keton dapat berasal dari senyawa alkana yang mengalami β -oksidasi dengan bantuan bakteri sehingga pola distribusi antara senyawa alkana dan senyawa keton yang teridentifikasi akan memiliki kesamaan (Tuo dan Li, 2005). Senyawa keton juga dapat dibentuk melalui β -oksidasi oleh aktifitas mikroba pada asam karboksilat menjadi bentuk asam β -keto yang kemudian mengalami dekarboksilasi untuk menjadi keton (Leif dan Simoneit, 1995). Alkan-2-on jenuh yang berasal dari oksidasi mikroba pada *n*-alkana juga sering ditemukan di alam, senyawa ini terbentuk secara luas dalam tanah dan sedimen. Keton rantai tengah juga sering ditemukan pada tanaman tingkat tinggi, senyawa tersebut disintesis dengan cara pemanjangan prekursor asam lemak yang sesuai dan kemudian mengalami dekarboksilasi (Volkman, dkk., 1980).

Spektrum massa fraksi keton juga menunjukkan puncak tertinggi pada m/z 97 (Dong, dkk., 1993) dengan ion fragmen yang menyerupai senyawa sikloheksil keton, fragmen ion yang khas pada m/z 97 tersebut merupakan ion fragmen sikloheksil yang tersubsitusi oleh metil sehingga menjadi fragmen metilsikloheksil (C_7H_{13})⁺ dan mengalami pemutusan sebagaimana senyawa siklik jenuh yang lain yaitu melepaskan rantai samping alkil pada ikatan- α dan meninggalkan muatan positif pada fragmen cincin siklo. Beberapa spektrum massa senyawa metilsikloheksil keton ditunjukkan pada Gambar 4.5 dan Gambar 4.6.



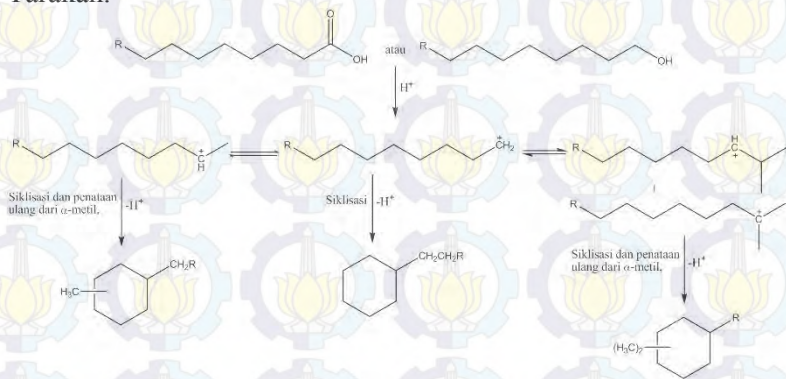
Gambar 4.5 Spektrum massa puncak C_{15} senyawa metilsikloheksil keton, fraksi keton batubara Tarakan



Gambar 4.6 Spektrum massa puncak C_{21} senyawa metilsikloheksil keton, fraksi keton batubara Tarakan

Interpretasi spektrum massa senyawa metilsikloheksil keton pada puncak C_{15} yang ditunjukkan oleh Gambar 4.5 menghasilkan fragmen ion m/z 57, 69, 83, 97, 111, 125 dan seterusnya dengan penambahan nilai sebesar 14 satuan yang menandakan adanya penambahan gugus metilen dan membentuk pola yang linear hingga m/z 224 yang merupakan ion molekul dari senyawa 8-(n-metil-sikloheksil)oktan-2-on ($C_{15}H_{28}O$) (6).

Interpretasi yang sama juga dilakukan terhadap spektrum massa pada puncak C_{21} yang ditunjukkan oleh Gambar 4.6. Berdasarkan hasil spektrum massa pada puncak C_{21} dapat dilihat bahwa senyawa tersebut memiliki fragmen ion pada m/z 57, 69, 83, 97 sebagai puncak tertinggi, 111, 125, 139, 153 dan seterusnya dengan penambahan 14 satuan hingga mencapai m/z 308, senyawa yang berada pada puncak C_{21} merupakan senyawa 14-(*n*-metil-sikloheksil)tetradekan-2-on ($C_{21}H_{40}O$) (7). Analog terhadap spektrum massa pada Gambar 4.5 dan Gambar 4.6 maka spektrum massa pada puncak C_{11} , C_{15} , C_{21} , C_{23} , C_{24} , dan C_{25} merupakan senyawa metilsikloheksil keton pada fraksi keton batubara Tarakan.



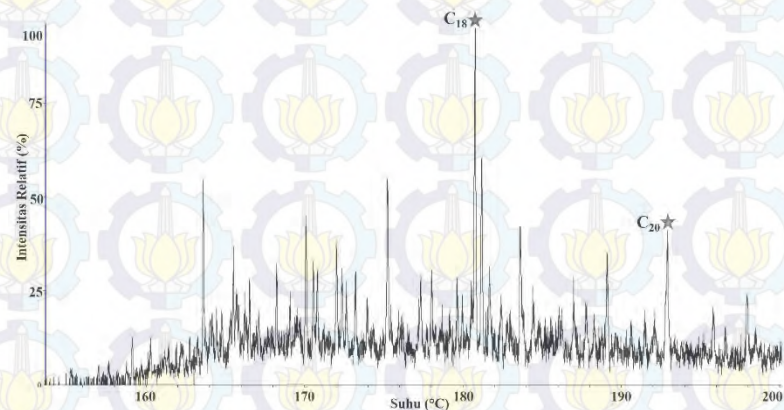
Gambar 4.7 Reaksi pembentukan siklik dari asam lemak atau alkohol menjadi alkil sikloheksana pada lingkungan geologi

Senyawa metil sikoheksil keton memiliki senyawa prekursor yang sama dengan senyawa sikloheksil keton. Kedua senyawa tersebut dapat berasal dari alkohol rantai panjang atau asam lemak yang ada pada bakteri kemudian mengalami proses siklisasi (Dong, dkk., 1993). Reaksi siklisasi alkohol rantai panjang atau asam lemak menjadi alkil sikloheksana dan metil sikloheksana yang terjadi selama pemendaman ditunjukkan oleh Gambar 4.7. Keberadaan senyawa metilsikloheksil keton dalam

batubara Tarakan mengindikasikan bahwa selama pembentukan batubara Tarakan terdapat kontribusi dari bakteri sebagai sumber bahan organik (Fowler, dkk., 1986).

b. Senyawa Keton Terpen Trisiklik

Senyawa keton terpen trisiklik dalam ekstrak batubara Tarakan diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 191 (Gambar 4.8) serta spektrum massanya ditunjukkan oleh Gambar 4.9 dan Gambar 4.10.



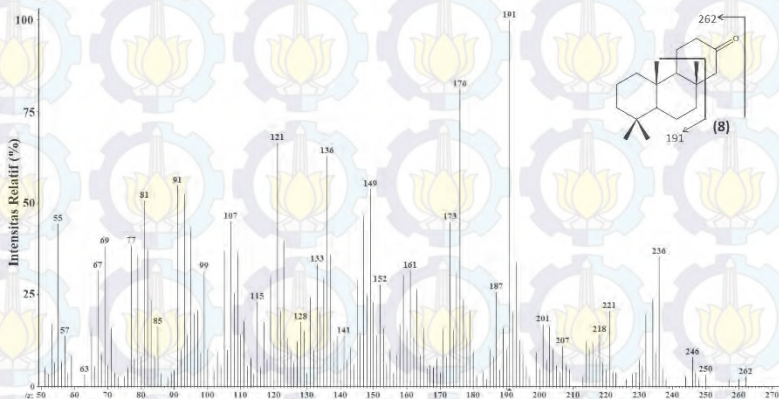
Gambar 4.8 Fragmentogram m/z 191 senyawa keton terpen trisiklik fraksi keton batubara Tarakan

Kondisi KG-SM: kolom kapiler leburan silika DB-5, gas pembawa Helium. Program suhu: 70 °C (ditahan 1 menit) sampai 150 °C dengan 10 °C/menit, 150-290°C dengan 2 °C/menit dan 290 sampai 315°C (ditahan 6 menit) dengan 5 °C/menit.

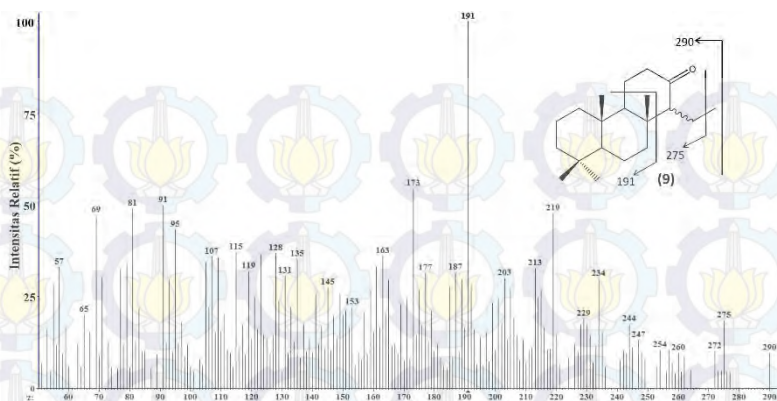
Interpretasi spektrum massa pada Gambar 4.9 memberikan fragmen ion m/z 191 sebagai puncak dasar dan 262 sebagai ion molekul. Puncak m/z 191 merupakan fragmen ion $C_{14}H_{23}^+$ dari cincin A dan B oleh pemutusan cincin C, sehingga dapat diketahui bahwa senyawa tersebut merupakan C_{18} keton metil terpen trisiklik ($C_{18}H_{30}O$) (**8**). Interpretasi yang sama juga dilakukan terhadap spektrum massa pada puncak C_{20} yang

ditunjukkan oleh Gambar 4.10. Berdasarkan hasil spektrum massa pada puncak C_{20} (Gambar 4.10) dapat dilihat bahwa senyawa tersebut memiliki puncak dasar pada m/z 191 serta ion molekul pada m/z 290. Fragmen khas lain yaitu pada m/z 275 yang menandakan lepasnya cabang metil (CH_3)[•], sehingga dapat diketahui bahwa senyawa tersebut merupakan C_{20} keton metil terpen trisiklik ($C_{20}H_{34}O$) (**9**).

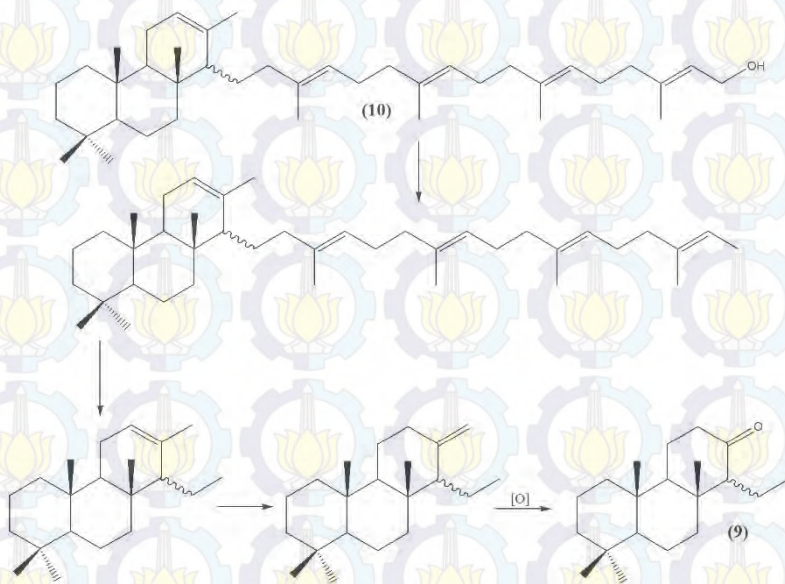
Senyawa tersebut secara hiraki berasal dari oksidasi (mikroba atau oleh alterasi geokimia) ikatan rangkap pada C_{22} dalam senyawa C_{40} trisiklooktaprenena atau trisiklooktaprenol (**10**) dengan disertai lepasnya rantai isoprenoid sehingga menghasilkan senyawa C_{20} keton metil terpen trisiklik (**9**) (Azevedo, 2001) seperti pada Gambar 4.11. Senyawa terpen trisiklik juga dapat terbentuk dari senyawa C_{30} trisikloheksaprenol yang terdapat dalam membran bakteri (Peters, dkk., 2005). Keberadaan senyawa keton terpen trisiklik dalam batubara Tarakan menandakan adanya kontribusi bakteri selama pembentukan batubara.



Gambar 4.9 Spektrum massa puncak C_{18} senyawa keton metil terpen trisiklik, fraksi keton batubara Tarakan



Gambar 4.10 Spektrum massa puncak C_{20} senyawa keton metil terpen trisiklik, fraksi keton batubara Tarakan

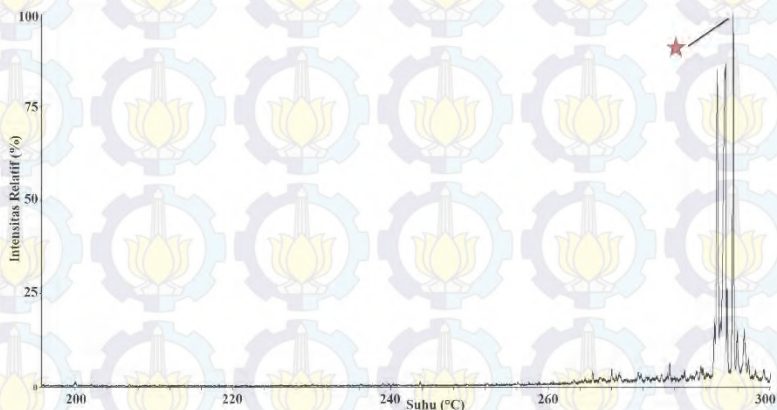


Gambar 4.11 Pembentukan keton terpen trisiklik yang diusulkan oleh Azevedo (2001)

c. Senyawa Amirenon

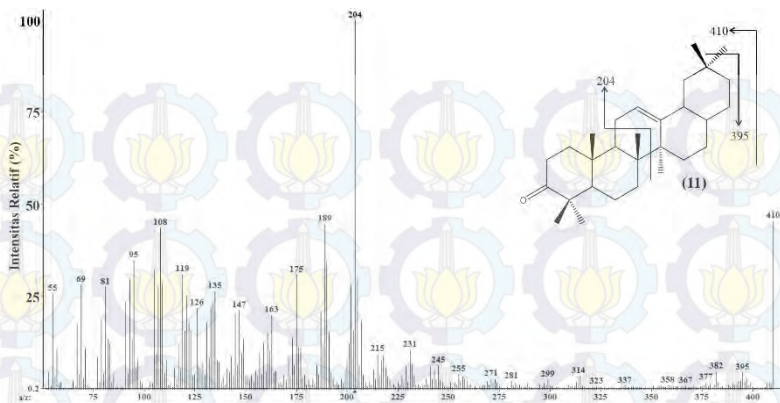
Fragmentogram m/z 204 dapat mengindikasikan keberadaan senyawa amirenon pada fraksi keton batubara Tarakan sebagaimana yang ditunjukkan pada Gambar 4.12 dan spektrum massa senyawa tersebut ditunjukkan oleh Gambar 4.13.

Interpretasi spektrum massa pada Gambar 4.13 memberikan fragmen ion m/z 204 sebagai puncak dasar dan 410 sebagai ion molekul. Puncak m/z 204 merupakan fragmen ion $C_{15}H_{24}^+$ dari cincin D dan E oleh pemutusan cincin C. Fragmen khas lain yaitu pada m/z 395 yang menandakan lepasnya cabang metil $(CH_3)^+$ sehingga dapat diketahui bahwa senyawa tersebut merupakan 28-nor- β -amirenon ($C_{29}H_{46}O$) (8).



Gambar 4.12 Fragmentogram m/z 204 senyawa amirenon fraksi keton batubara Tarakan

Kondisi KG-SM: kolom kapiler leburan silika DB-5, gas pembawa Helium. Program suhu: 70 °C (ditahan 1 menit) sampai 150 °C dengan 10 °C/menit, 150-290°C dengan 2 °C/menit dan 290 sampai 315°C (ditahan 6 menit) dengan 5 °C/menit.



Gambar 4.13 Spektrum massa senyawa amirenon, fraksi keton batubara Tarakan

Senyawa 28-nor- β -amirenon (**11**) merupakan senyawa turunan dari prekursor β -amirin yang mengalami proses oksidasi pada gugus fungsi alkohol (-OH) menjadi keton pada posisi C-3 dari senyawa β -amirin tersebut serta kehilangan cabang metil pada posisi C-28. Senyawa prekursor β -amirin merupakan komponen khas pada tumbuhan tingkat tinggi, senyawa ini dapat ditemukan dalam beberapa bagian tumbuhan yaitu: pada daun, kulit kayu, kayu dan resin (Vazquez, dkk., 2012; Lopez-Dias, dkk., 2010). Senyawa β -amirenon juga ditemukan pada bagian kayu dari tumbuhan *Lophanthera lactescens* Ducke, Malpighiaceae, merupakan tumbuhan yang ada di Brazil bagian amazon (Abreu, dkk., 1990; Danelli, dkk., 2009). Hampir semua senyawa triterpenoid pentasiklik termasuk β -amirin disintesis oleh tumbuhan Angiospermae (Diefendorf, dkk., 2014). Tanaman tingkat tinggi Angiospermae mulai dijumpai pada zaman Tersier akhir dan makin berkembang pada periode Pliosen (Burhan, 2012).

Senyawa β -amirin mengalami oksidasi menjadi β -amirenon dengan adanya oksigen selama pemendaman pada tahap diagenesis. Keberadaan 28-nor- β -amirenon pada sampel yang diteliti mengindikasikan bahwa komponen pembentuk batubara berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae yang

terpendam di bawah kondisi oksik dan terdapat alterasi mikroba. Tidak ditemukannya senyawa produk akhir dari proses aromatisasi triterpenoid mengindikasikan bahwa proses pembentukan batubara belum selesai (Stenova, dkk., 2008). Hal ini menunjukkan bahwa batubara Tarakan termasuk kedalam batubara yang belum matang.

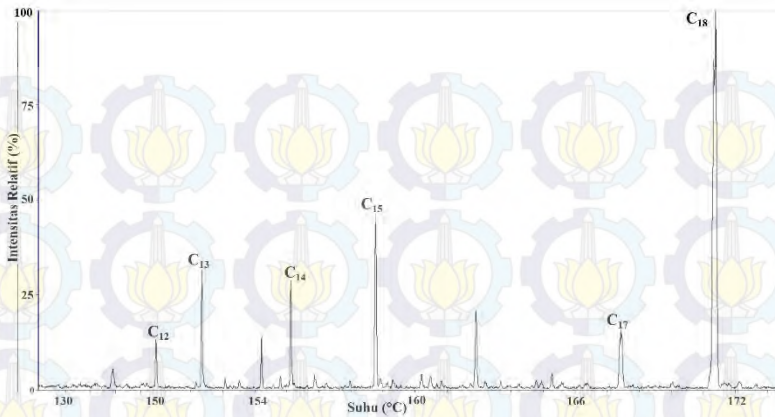
4.4.2 Komposisi Senyawa Biomarka Fraksi Keton Batubara Sawahlunto

Hasil analisis fraksi keton dari ekstrak batubara Sawahlunto menggunakan KG-SM ditunjukkan seperti pada Gambar 4.14. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa kelompok senyawa yang teridentifikasi pada fraksi keton batubara Sawahlunto adalah alkan-2-on, sikloheksil keton, dan hopanon. Hal ini membuktikan bahwa semua komponen tersebut mungkin berasal dari kombinasi pada saat diagenensis yang meliputi proses dekarboksilasi, siklisasi, pemecahan dan juga proses penataan ulang pada asam lemak yang bersumber dari mikroba (Summons, dkk., 1987).

a. Senyawa Alkan-2-on

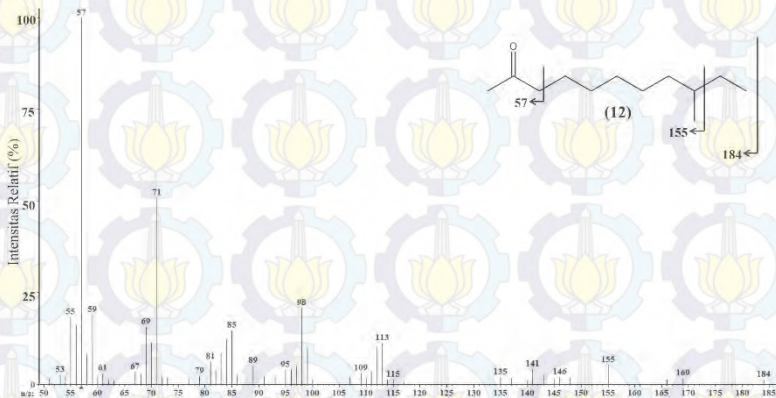
Senyawa alkan-2-on bercabang yang terdapat pada fraksi keton batubara Sawahlunto diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 57 yang merupakan puncak dasar dari senyawa alkan-2-on (Silverstein, 2005). Fragment ion pada m/z 57 tersebut merupakan fragmen keton yang paling stabil berupa $(C_3H_5O)^+$. Fragmentogram m/z 57 pada fraksi keton batubara Sawahlunto ditunjukkan pada gambar Gambar 4.15.

Spektrum massa pada senyawa alkan-2-on bercabang memiliki puncak dasar pada m/z 57 yang diikuti penurunan intensitas puncak setiap penambahan nilai sebesar 14 satuan yang merupakan penambahan gugus metilen $(-CH_2-)$ sebagai perpanjangan rantai. Penurunan intensitas tidak terjadi secara linear karena saat pemutusan rantai cabang terjadi peningkatan intensitas fragmen ion. Peningkatan intensitas fragmen ion pada fragmen $M^+ -15$ atau $M^+ -29$ mengindikasikan adanya cabang



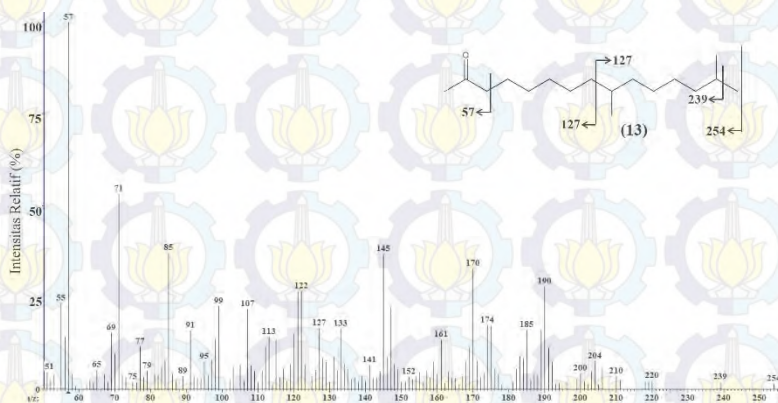
Gambar 4.15 Fragmentogram m/z 57 senyawa alkan-2-on fraksi keton batubara Sawahlunto

Kondisi KG-SM: kolom kapiler leburan silika DB-5, gas pembawa Helium. Program suhu: 70 °C (ditahan 1 menit) sampai 150 °C dengan 10 °C/menit, 150-290°C dengan 2 °C/menit dan 290 sampai 315°C (ditahan 6 menit) dengan 5 °C/menit.



Gambar 4.16 Spektrum massa puncak C_{12} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto

Interpretasi spektrum massa puncak C_{12} (Gambar 4.16) memiliki puncak dasar pada m/z 57 dan menghasilkan ion molekular pada m/z 184. Adanya peningkatan intensitas pada fragmen ion m/z 155 terjadi akibat lepasnya gugus etil (C_2H_5)⁺ serta mengindikasikan bahwa terdapat cabang metil pada atom karbon nomor 9, sehingga dapat diketahui bahwa senyawa tersebut merupakan senyawa anteiso-alkanon yaitu senyawa 9-metilundekan-2-on ($C_{12}H_{24}O$) (**9**).

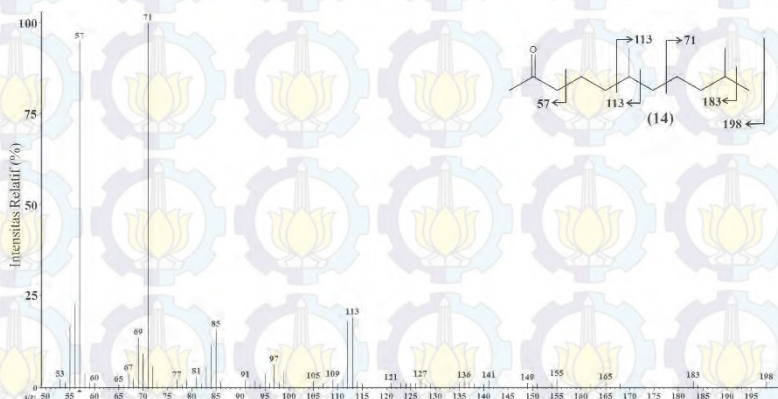


Gambar 4.17 Spektrum massa puncak C_{17} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto

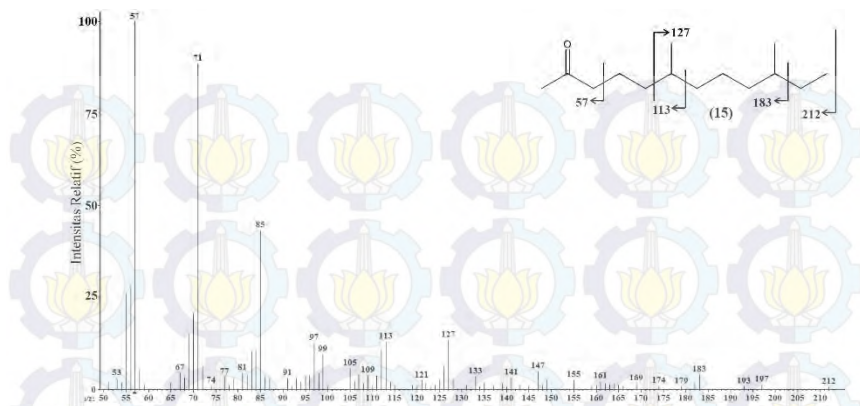
Interpretasi yang sama juga dilakukan pada spektrum massa puncak C_{17} seperti pada Gambar 4.17 yang memiliki puncak dasar pada m/z 57 serta menghasilkan ion molekular pada m/z 254 dengan adanya peningkatan intensitas pada fragmen ion m/z 127 yang menandakan adanya cabang pada C_9 dan pada fragmen ion m/z 239 akibat lepasnya gugus metil (CH_3)⁺ yang mengindikasikan adanya cabang metil pada atom karbon nomor 14, sehingga dapat diketahui bahwa senyawa tersebut merupakan senyawa iso-alkanon yaitu senyawa 9,14-dimetilpentadekan-2-on ($C_{17}H_{34}O$) (**13**). Senyawa iso- dan anteiso-alkana telah diisolasi dari beberapa sumber termasuk bakteri, tanaman tingkat tinggi, dan beberapa sedimen baik sedimen baru ataupun sedimen purba. Adanya seri homolog pada iso- dan anteiso-alkana disertai dengan

tingginya jumlah karbon ganjil mengindikasikan adanya kontribusi lilin dari tanaman (Philp, 1985). Namun pada batubara Sawahlunto tidak ditemukan adanya seri homolog dari iso- ataupun anteiso-alkanon.

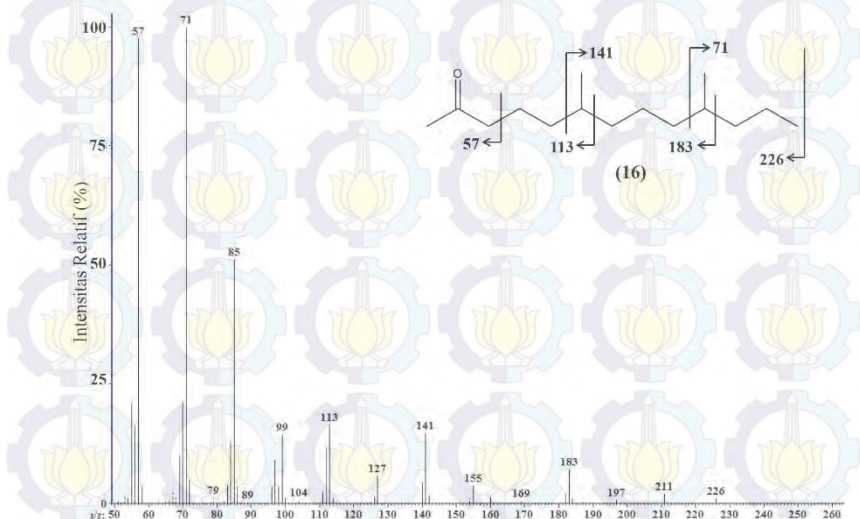
Interpretasi yang sama juga dilakukan pada spektrum massa puncak C_{13} , C_{14} , C_{15} , dan C_{18} yang ditunjukkan oleh Gambar 4.18 sampai Gambar 4.21. Senyawa isoprenoid merupakan senyawa yang terbentuk dari beberapa senyawa isoprena (C_5) yang saling terhubung seperti pada Gambar 4.22. Isoprenoid umum yang memiliki kelimpahan paling banyak merupakan isoprenoid yang dihubungkan dari kepala ke ekor termasuk didalamnya yaitu senyawa pristan (C_{19}) dan fitan (C_{20}) (Philp, 1985).



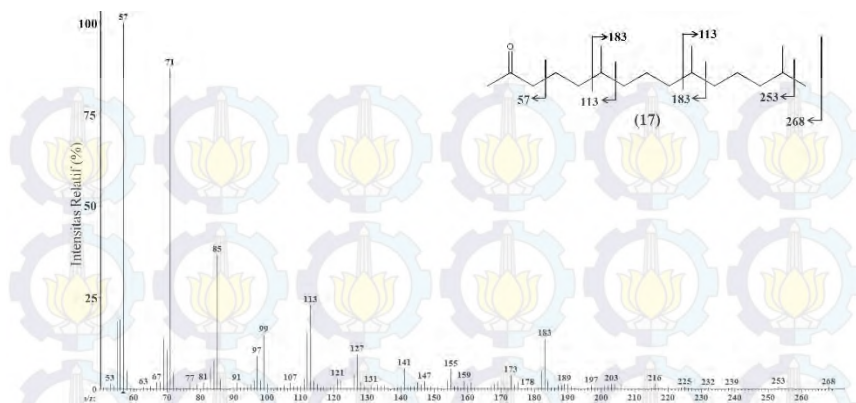
Gambar 4.18 Spektrum massa puncak C_{13} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto



Gambar 4.19 Spektrum massa puncak C_{14} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto



Gambar 4.20 Spektrum massa puncak C_{15} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto



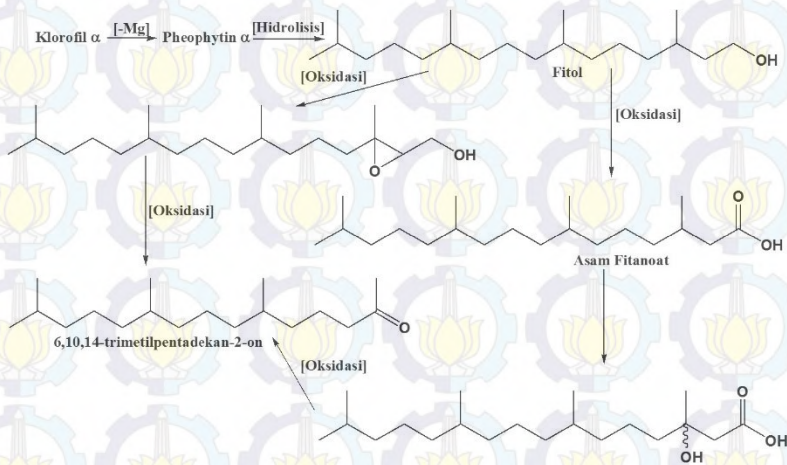
Gambar 4.21 Spektrum massa puncak C_{18} senyawa alkan-2-on, fraksi keton batubara Sawahlunto

Interpretasi spektrum massa pada Gambar 4.18 menghasilkan ion molekular pada m/z 198 dengan disertai peningkatan puncak pada m/z 113 dan penambahan nilai sebesar 28 satuan pada m/z 155 yang menunjukkan penambahan gugus etilen (C_2H_4). Hal tersebut menunjukkan bahwa terdapat cabang pada posisi C_6 dan C_{10} maka senyawa yang ada pada gambar tersebut adalah senyawa 6,10-dimetilundekan-2-on ($C_{13}H_{26}O$) **(14)**. Spektrum massa Gambar 4.19 dengan ion molekular pada m/z 212 terjadi peningkatan fragmen ion pada m/z 113 dan m/z 183 yang menunjukkan adanya cabang metil pada rantai C_6 dan C_{10} sehingga senyawa pada puncak C_{14} adalah senyawa 6,10-dimetildodekan-2-on ($C_{14}H_{28}O$) **(15)**. Pada spektrum massa Gambar 4.20 juga terjadi peningkatan puncak fragmen ion pada m/z 113 dan m/z 183 menandakan adanya cabang pada C_6 dan C_{10} , senyawa pada Gambar 4.20 ini memiliki ion molekular pada m/z 226 sehingga dapat diketahui senyawanya adalah 6,10-dimetiltridekan-2-on ($C_{15}H_{30}O$) **(16)**. Dengan cara interpretasi yang sama pada puncak C_{18} yang memiliki ion molekular pada m/z 268 dapat diketahui terdapat tiga cabang metil yaitu pada posisi C_6 , C_{10} , dan C_{14} maka senyawa pada Gambar 4.21 adalah 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on ($C_{18}H_{36}O$) **(17)**.

Senyawa 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on di alam terjadi secara luas dalam sedimen. Menurut Tuo dan Li (2005) isoprenoid keton ini dapat terbentuk dari senyawa pristana yang mengalami oksidasi fotosintesis dan senyawa fitol yang didegradasi oleh bakteri. Senyawa ini juga dapat berasal dari rantai klorofil- α yang mengalami oksidasi dalam lingkungan akuatik (Simoneit, 2004) dengan jalur pembentukan sebagaimana pada Gambar 4.23.



Gambar 4.22 Pembentukan senyawa isoprenoid melalui hubungan kepala-ekor



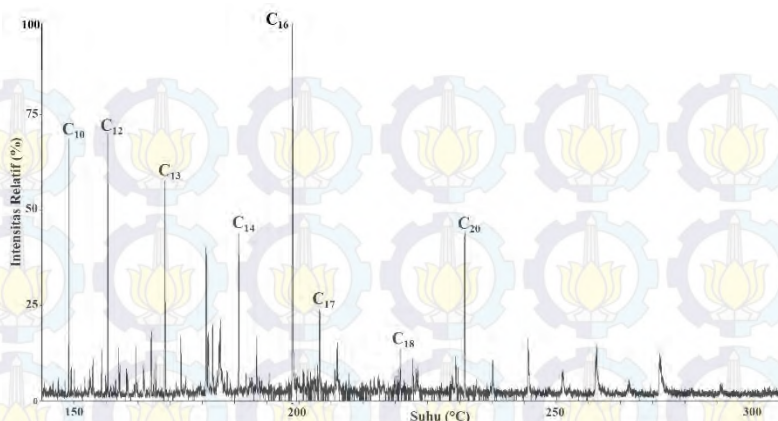
Gambar 4.23 Jalur pembentukan 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on dari klorofil- α yang diusulkan oleh Simoneit (2004)

Beberapa senyawa isoprenoid keton (C_{13} , C_{14} , C_{18} , C_{19}) juga ditemukan dalam sampel batu kapur yang diambil dari Hokkaido pusat, Jepang dengan didominasi isoprenoid keton C_{13} dan C_{18} . Keberadaan beberapa isoprenoid keton tersebut diasumsikan berasal dari lemak *anaerobic methanotrophic*

archaea (ANME) (Ogihara, 2008). Senyawa 6,10-dimetilundekan-2-on (isoprenoid keton C_{13}) dan 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on (isoprenoid keton C_{18}) yang terdapat dalam sampel bitumen tasmanit Tasmanian diasumsikan berasal dari fitol, sedangkan 6,10-dimetil-dodekan-2-on (isoprenoid keton C_{14}) dan 6,10,14-trimetil-oktadekan-2-on (isoprenoid keton C_{19}) berasal dari oksidasi ikatan rangkap pada rantai trisiklooktaprenol atau trisiklooktaprenena yang merupakan komponen pada membran bakteri (Azevedo, 2001). Fotodegradasi senyawa klorofil- α yang terjadi dalam lingkungan air laut juga dapat menghasilkan isoprenoid keton 6,10-dimetilundekan-2-on dan 6,10,14-trimetilpentadekan-2-on. Kedua senyawa ini sering ditemukan dalam lingkungan laut (Rontani, dkk., 1992). Keberadaan senyawa isoprenoid keton pada batubara Sawahlunto mengindikasikan bahwa sumber bahan organik pembentuk batubara Sawahlunto berasal dari bakteri berklorofil.

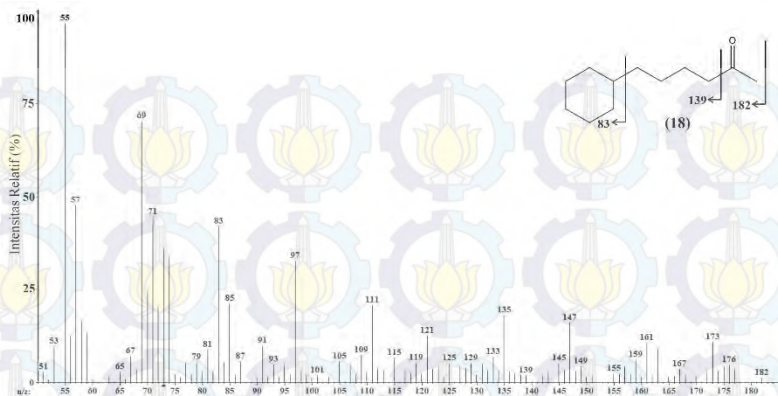
b. Senyawa Sikloheksil Keton

Keberadaan senyawa sikloheksil keton pada fraksi keton batubara Sawahlunto diidentifikasi berdasarkan fragmentogram m/z 83 yang merupakan puncak dasar dari senyawa siklik. Puncak dasar pada m/z 83 tersebut merupakan fragmen keton yang paling stabil berupa cincin siklik enam (C_6H_{11})⁺ fragmen ini terbentuk karena cincin siklo yang bersifat jenuh akan cenderung melepaskan rantai samping alkil pada ikatan- α dan meninggalkan muatan positif pada fragmen cincin siklo. Fragmentogram m/z 83 pada fraksi keton batubara Sawahlunto ditunjukkan pada gambar Gambar 4.24.



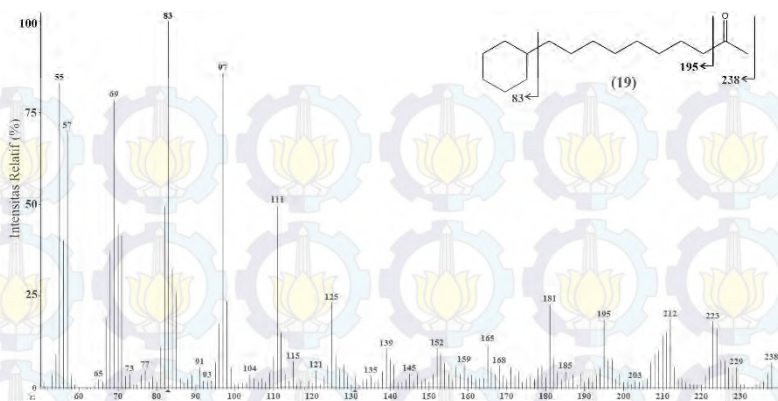
Gambar 4.24 Fragmentogram m/z 83 senyawa sikloheksil keton fraksi keton batubara Sawahlunto
Kondisi KG-SM: kolom kapiler leburan silika DB-5, gas pembawa Helium. Program suhu: 70 °C (ditahan 1 menit) sampai 150 °C dengan 10 °C/menit, 150-290°C dengan 2 °C/menit dan 290 sampai 315°C (ditahan 6 menit) dengan 5 °C/menit.

Interpretasi spektrum massa fraksi keton pada puncak C_{12} Gambar 4.25 menunjukkan adanya puncak tertinggi pada m/z 83 dengan disertai penurunan intensitas puncak secara linear pada m/z 97, 111, 125 dan seterusnya hingga m/z 182 sebagai ion molekulnya dengan penambahan nilai sebesar 14 yang merupakan perpanjangan rantai berupa gugus metilen ($-CH_2-$) sehingga dapat diketahui bahwa senyawa tersebut adalah 6-sikloheksilheksan-2-on ($C_{12}H_{22}O$) (**18**). Spektrum massa fraksi keton pada puncak C_{16} Gambar 4.26 memiliki spektrum yang serupa dengan puncak C_{12} dengan puncak tertinggi pada m/z 83 dan fragmen seterusnya mengalami penurunan secara linear seiring dengan penambahan kelipatan 14 sampai pada m/z 238 sehingga dapat diketahui bahwa senyawa pada puncak C_{16} merupakan senyawa 10-sikloheksil-dekan-2-on ($C_{16}H_{30}O$) (**19**).



Gambar 4.25 Spektrum massa puncak C_{12} senyawa Sikloheksil keton, fraksi keton batubara Sawahlunto

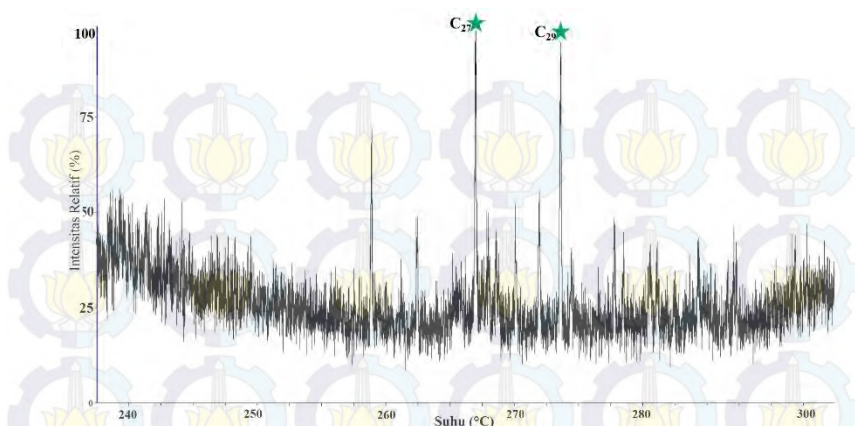
Senyawa sikloheksil keton yang teridentifikasi pada batubara Sawahlunto dengan kesamaan spektrum seperti pada Gambar 4.25 dan Gambar 4.26 adalah puncak C_{10} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{16} , C_{17} , C_{18} dan C_{20} . Sehingga dapat diketahui bahwa terdapat senyawa sikloheksil keton pada batubara Sawahlunto dengan rentang karbon antara C_{10} sampai C_{20} dengan dominasi C genap dan puncak tertinggi pada C_{16} . Senyawa alkilsikloheksana yang ditemukan dalam beberapa sampel dengan jumlah karbon kurang dari 20 mengindikasikan bahwa sumber bahan organik sampel berasal dari asam lemak yang ada pada bakteri (Summons, dkk., 1987; Rubinstein dan Strausz, 1979; Fowler, dkk., 1986). Senyawa alkilsikloheksana dapat berubah menjadi senyawa sikloheksil keton melalui proses β -oksidasi yang disertai dengan bantuan bakteri (Tuo dan Li, 2005). Senyawa sikloheksil keton yang terdapat dalam sampel batubara memberikan kemungkinan bahwa sumber bahan organik pada batubara Sawahlunto berasal dari bakteri.



Gambar 4.26 Spektrum massa puncak C₁₆ senyawa Sikloheksil keton, fraksi keton batubara Sawahlunto

c. Senyawa Hopanon

Keberadaan senyawa hopanon dalam fraksi keton batubara Sawahlunto dianalisis berdasarkan fragmentogram m/z 191 yang ditunjukkan pada Gambar 4.27. Fragment ion khas senyawa hopan ada pada m/z 191 yang merupakan fragmen dari cincin A/B, m/z 148 + R fragmen dari cincin D/E, serta m/z 369 fragmen dari cincin A/B/C/D seperti pada Gambar 4.28. Konfigurasi α atau β terhadap posisi H pada C₁₇ dan C₂₁ dapat diketahui berdasarkan intensitas dari fragmen ion pada m/z 191 dan m/z 148 + R. Jika intensitas m/z 148 + R lebih tinggi daripada m/z 191 maka konfigurasi senyawa hopan adalah 17 β (H),21 β (H), sedangkan jika m/z 191 intensitasnya lebih tinggi daripada m/z 148 + R maka konfigurasi senyawa hopan adalah 17 α (H),21 β (H) (Philp, 1985). Spektrum massa senyawa hopanon ditunjukkan pada Gambar 4.29 dan 4.30.

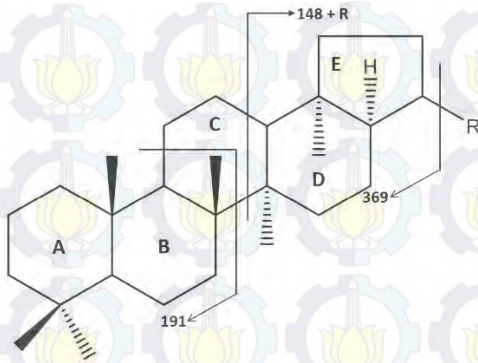


Gambar 4.27 Fragmentogram m/z 191 senyawa hopanon fraksi keton batubara Sawahlunto

Kondisi KG-SM: kolom kapiler leburan silika DB-5, gas pembawa Helium. Program suhu: 70 °C (ditahan 1 menit) sampai 150 °C dengan 10 °C/menit, 150-290°C dengan 2 °C/menit dan 290 sampai 315°C (ditahan 6 menit) dengan 5 °C/menit.

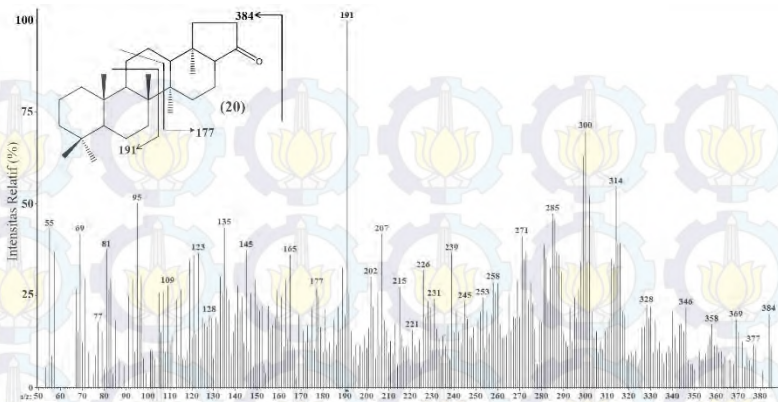
Interpretasi spektrum massa senyawa hopanon pada puncak C_{27} Gambar 4.29 memiliki fragmen yang paling stabil pada m/z 191 sedangkan fragmen 148 + R intensitasnya lebih rendah, pola ini menunjukkan bahwa senyawa hopanon yang teridentifikasi berupa isomer $17\alpha(H), 21\beta(H)$. Puncak m/z 191 merupakan fragmen ion $C_{14}H_{23}^+$ dari cincin A/B oleh pemutusan cincin C. Fragmen khas lain yang teridentifikasi pada m/z 369 yang menandakan lepasnya cabang metil ($-CH_3$) dan diketahui pula 384 sebagai ion molekular, sehingga dapat diketahui bahwa senyawa tersebut merupakan 22,29,30-trinorhopan-21-on (**20**) dengan konfigurasi $17\alpha(H), 21\beta(H)$. Interpretasi yang sama juga dilakukan terhadap spektrum massa puncak C_{29} (Gambar 4.30) yang memiliki intensitas m/z 191 > 148 + R dan m/z 412 sebagai ion molekularnya. Dari interpretasi tersebut dapat diketahui bahwa senyawa yang teridentifikasi pada puncak C_{29} merupakan

senyawa 30-norhopan-22-on (21) dengan konfigurasi $17\alpha(H), 21\beta(H)$.

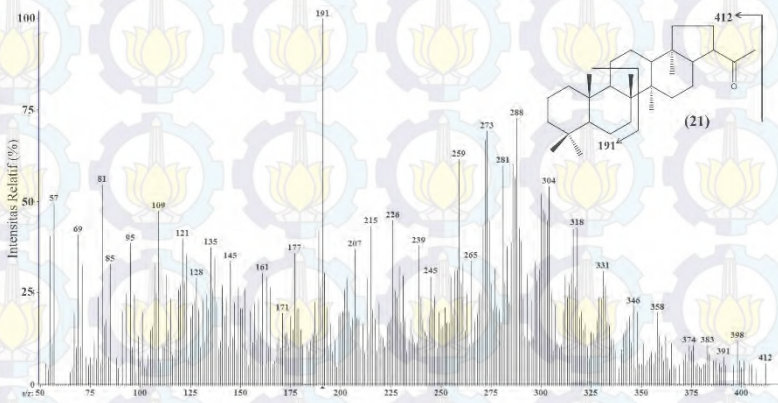


Gambar 4.28 Fragmen khas senyawa hopanoid

Hopan dan turunannya merupakan kelompok senyawa yang dapat ditemukan hampir disemua sampel sedimen organik. Senyawa hopanoid digunakan sebagai penanda biomarka pada geokimia organik karena terdistribusi secara luas pada bakteri dan sianobakteri (alga hijau-biru) (Ourisson, dkk., 1979), walaupun dapat juga ditemukan pada tumbuhan lumut, jamur, alga dan beberapa tumbuhan tingkat tinggi (Philp, 1980; Stenova, dkk., 2008). Senyawa hopanoid yang berasal dari bakteri memiliki senyawa pembentuk berupa C_{35} *bacteriohopanepolyols*, senyawa ini merupakan seri utama dalam semua hopanoid yang ditemukan pada membran bakteri dan sianobakteri (Tritz, dkk., 1999; Lopez-Dias, dkk., 2010).



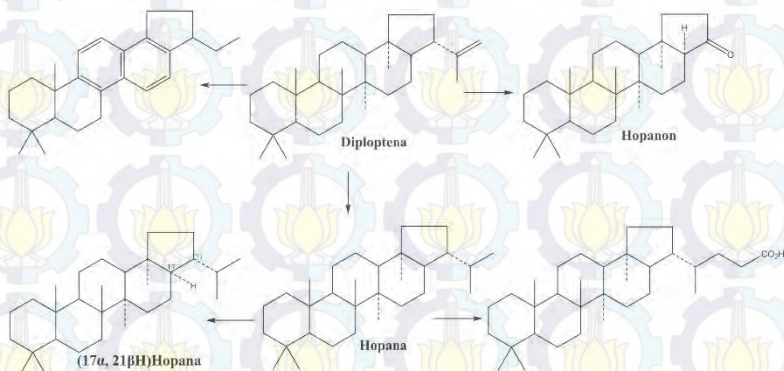
Gambar 4.29 Spektrum massa puncak C_{27} senyawa hopanon, fraksi keton batubara Tarakan, Kalimantan Utara



Gambar 4.30 Spektrum massa puncak C_{29} senyawa hopanon, fraksi keton batubara Tarakan, Kalimantan Utara

Hopanoid dengan jumlah carbon 30 atau kurang dapat berasal dari proses diagenesis C_{30} hopanoid, misalnya berasal dari diploptena yang ada pada beberapa organisme yang masih hidup sampai sekarang. Proses diagenesis dapat mengubah C_{30} hopanoid menjadi beberapa senyawa seperti pada Gambar 4.31 (Ourisson,

dkk., 1979). Dari gambar tersebut juga dapat diketahui bahwa turunan hopana berupa hopanon bisa diperoleh selama tahap diagenesis. Keberadaan senyawa hopanon memberikan informasi bahwa batubara Sawahlunto berada pada lingkungan pengendapan suboksik sampai oksik, serta proses penggabungan berada pada kondisi asam yang rendah. Kandungan senyawa ini juga menunjukkan bahwa proses degradasi pada bahan organik dilakukan oleh bakteri aerobik (Burhan, 2002; Zivotic, dkk., 2013).



Gambar 4.31 Pembentukan senyawa hopana dari diploptena selama tahap diagenesis

Senyawa hopanoid memiliki beberapa isomer yang terbentuk selama pemendaman serta dapat digunakan sebagai indikator derajat kematangan sedimen (Barakat dan Yen, 1990). Isomer $17\beta(H)$, $21\beta(H)$ ditemukan secara relatif pada sedimen yang belum matang, isomer ini memiliki stereokimia yang sama dengan molekul prekusornya (Philp, 1985). Seiring dengan meningkatnya suhu selama proses pematangan sedimen pada tahap diagenesis, konfigurasi $\beta\beta$ yang tidak stabil akan berotasi membentuk isomer $\beta\alpha$ yang lebih stabil. Isomer $\beta\alpha$ merupakan tahap intermediat untuk mencapai isomer yang paling stabil yaitu $\alpha\beta$ (Seifert dan Moldowan, 1980). Senyawa hopanon C_{27} dan C_{29} yang ditemukan dalam batubara Sawahlunto memiliki konfigurasi

17 α (H),21 β (H), hal ini menunjukkan bahwa batubara Sawahlunto telah matang secara termal dan telah melewati tahap diagenesis.

4.4.3 Aspek Geokimia Organik Batubara Tarakan dan Sawahlunto

Analisa biomarka fraksi keton terhadap batubara Tarakan dan Sawahlunto menghasilkan beberapa kelompok senyawa yang teridentifikasi. Senyawa yang teridentifikasi pada batubara Tarakan meliputi sikloheksil keton (C₁₀, C₁₄, C₁₇, C₁₉, C₂₀, C₂₂), metilsikloheksil keton (C₁₁, C₁₅, C₂₁, C₂₃, C₂₄, C₂₅), keton terpen trisiklik (C₁₈ dan C₂₀) dan 28-nor- β -amirenon. Senyawa yang teridentifikasi pada batubara Sawahlunto meliputi C₁₂ anteisoalkan-2-on, C₁₇ iso-alkan-2-on, isoprenoid keton (C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₈), sikloheksil keton (C₁₀, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇, C₁₈, C₂₀) dan hopanon (C₂₇ dan C₂₉).

Analisa biomarka yang dilakukan pada batubara Tarakan dan Sawahlunto memberikan informasi mengenai sumber bahan organik pembentuk batubara dan peringkat kematangan batubara. Sumber bahan organik batubara Tarakan yang terbentuk pada periode Pliosen berasal dari tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae dan sedikit masukan bakteri sebagai agen pendegradasi. Hal tersebut diketahui berdasarkan keberadaan senyawa sikloheksil keton dan metilsikloheksil keton, keton terpen trisiklik dan 28-nor- β -amirenon. Informasi kematangan batubara Tarakan dapat diketahui dengan adanya senyawa 28-nor- β -amirenon yang tidak mengalami banyak perubahan dari senyawa prekursornya yaitu β -amirin, hal itu menunjukkan bahwa batubara masih belum matang. Informasi mengenai kematangan juga dapat didukung oleh nilai kalori batubara Tarakan sebesar 5226 kal/g. Batubara Tarakan dengan nilai kalori tersebut tergolong dalam batubara lignit yang memiliki peringkat kematangan rendah.

Batubara Sawahlunto memiliki sumber bahan organik yang berasal dari bakteri. Hal ini dapat diinterpretasi berdasarkan adanya senyawa isoprenoid keton, sikloheksil keton dan hopanon. Kematangan batubara Sawahlunto dapat diketahui dari senyawa

hopanon yang teridentifikasi pada konfigurasi $\alpha\beta$. Keberadaan senyawa hopanon dengan konfigurasi $\alpha\beta$ menunjukkan bahwa batubara telah matang secara termal dan telah melewati tahap diagenesis. Senyawa hopan juga dapat digunakan sebagai penanda lingkungan pengendapan, sehingga diketahui bahwa batubara Sawahlunto terendapkan pada lingkungan suboksik sampai oksik. Informasi mengenai kematangan batubara Sawahlunto juga dapat diketahui melalui nilai kalori batubara sebesar 3674 kal/g. Batubara dengan nilai kalori tersebut belum termasuk dalam batubara lignit serta menunjukkan bahwa batubara memiliki peringkat kematangan yang sangat rendah meskipun telah matang secara termal.

Keberadaan senyawa hopanon dalam batubara Sawahlunto dapat menghambat proses kematangan batubara. Senyawa hopanoid dalam sedimen lebih sulit terdegradasi dari pada senyawa β -amirin yang memiliki gugus fungsi pada posisi C-3. Hal ini menjadikan batubara Sawahlunto memiliki nilai kalor lebih rendah daripada batubara Tarakan. Perbedaan peringkat kematangan batubara Sawahlunto dan batubara Tarakan terhadap batubara pada cekungan yang sama dimungkinkan karena komponen pada batubara berikatan dengan oksigen atau ikatan antar komponennya dihubungkan oleh oksigen. Hal ini dapat menghambat proses kematangan batubara karena komponen yang berikatan dengan oksigen akan lebih sulit untuk membentuk senyawa yang lebih stabil. Seperti senyawa amirenon pada batubara Tarakan yang seharusnya melepas gugus fungsinya membentuk senyawa yang lebih stabil yaitu oleanena selama tahap diagenesis.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

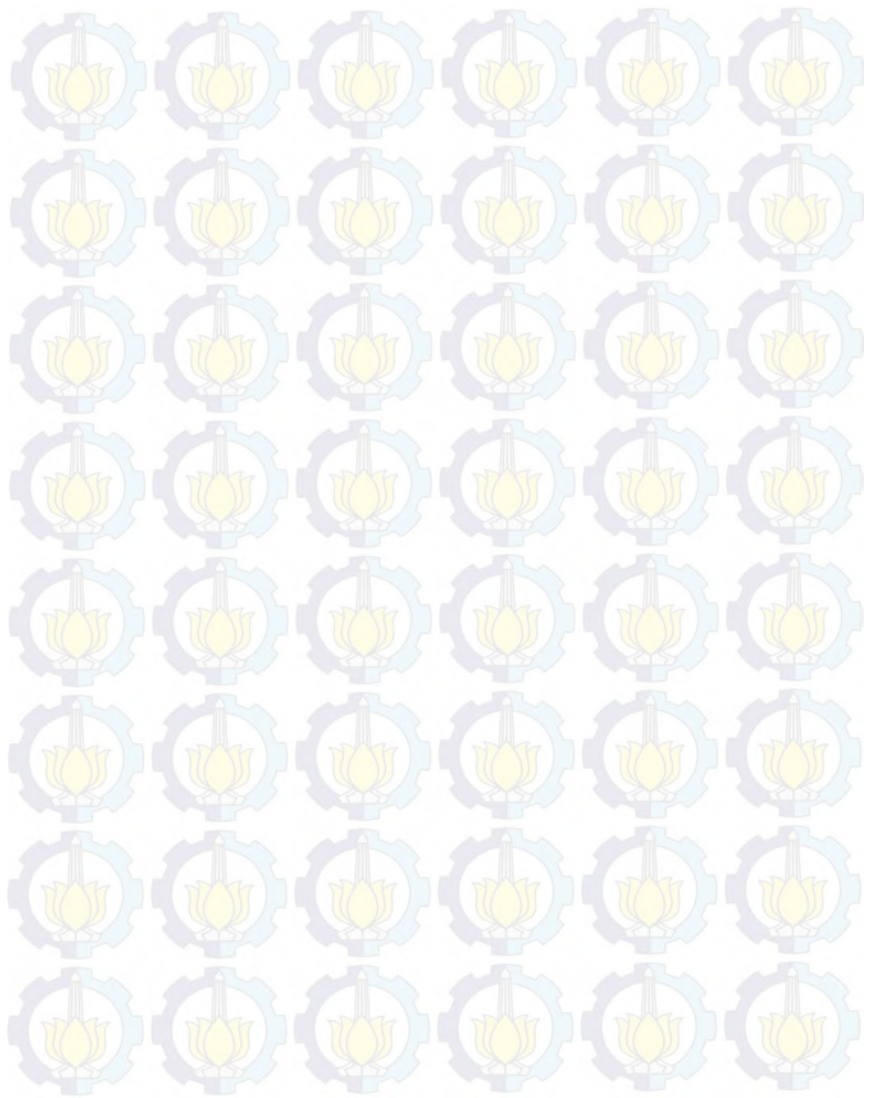
5.1 Kesimpulan

Analisa biomarka terhadap fraksi keton batubara Tarakan, Kalimantan Utara dan batubara Sawahlunto, Sumatera Barat memberikan informasi mengenai komposisi senyawa yang terkandung. Senyawa keton yang terdapat pada batubara Tarakan meliputi senyawa sikloheksil keton, metilsikloheksil keton, keton terpen trisiklik, dan 28-nor- β -amirenon. Berdasarkan komposisi kimia yang terkandung dalam batubara, diperoleh informasi bahwa batubara Tarakan berasal dari kontribusi tumbuhan tingkat tinggi Angiospermae serta terdapat masukan bakteri. Batubara tersebut memiliki kualitas rendah dan tergolong dalam batubara lignit. Kandungan senyawa biomarka pada batubara Sawahlunto meliputi senyawa anteiso dan iso-alkan-2-on, isoprenoid keton, sikloheksil keton dan hopanon. Batubara Sawahlunto merupakan batubara yang berasal dari kontribusi bakteri dan terendapkan pada lingkungan suboksik sampai oksik. Batubara ini memiliki kualitas yang sangat rendah. Keberadaan senyawa hopanon dalam batubara Sawahlunto dapat menghambat proses kematangan batubara karena lebih sulit terdegradasi dari pada senyawa β -amirin yang memiliki gugus fungsi pada posisi C-3. Faktor lain yang menghambat kematangan batubara karena komponen pada batubara berikatan dengan oksigen atau ikatan antar komponennya dihubungkan oleh oksigen.

5.2 Saran

Analisis biomarka pada batubara dapat dilakukan tidak hanya terbatas pada fraksi keton. Fraksi lain seperti hidrokarbon alifatik dan aromatik juga dapat memberikan informasi biomarka batubara. Peringkat kematangan batubara juga dapat diketahui dari nilai CPI (*Carbon Preference Index*) pada homolog seri n -alkana dan melalui analisis isotop karbon $\delta^{13}\text{C}$.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



DAFTAR PUSTAKA

- Abreu, H. Dos S., Fo, R. B., Gottlieb, H. E., dan Shoolery, J. N. 1990., A Nor-Triterpenoid from *Lophantera Lactescens*. *Phytochemistry* **29**, 2257-2261
- Alias, Fatin L., Abdullah, Wan H., Hakimi, Mohammed H., Azhar, Mohd H., Kugler, Ralph L. 2012. Organic Geochemical Characteristics and Depositional Environment of the Tertiary Tanjong Formation Coals in the Pinangah Area, Onshore Sabah, Malaysia. *International Journal of Coal Geology* **104**, 9-21
- Amijaya, H., Schwarzbauer, J., Littke, R. 2006. Organic Geochemistry of the Lower Suban Coal Seam South Sumatera Basin, Indonesia: Palaeoecological and Thermal Methamorphism Implication. *International Journal of Coal Geology* **37**, 261-279
- Andriani, D., Wibisono, D., Khanaif, H., Pratiwi, Ratna J. T., Atmoko, W. 2013. *Determining Coal Distribution Based on Integrated Geological and Geophysical Study to Estimate Coal Bed Methane Resources in the Tarakan Formation: Case Study Kuncring Area*. Proceedings, Indonesia Petroleum Association 37th Annual Convention & Exhibition
- Artanto, Y., Jackson, W.R., Redlich, P.J., Marshall, M. 2000. Liquefaction Studies of some Indonesian Low Rank Coals. *Fuel* **79**, 1333-1340
- Azevedo, D. A., Zinu, C. J. A., Neto, F. R. A., Simoneit, B. R. T. 2001. Possible Origin of Acyclic (Linear and Isoprenoid) and Tricyclic Terpane Methyl Ketones in a Tasmanian Tasmanite Bitumen. *Organic Geochemistry* **32**, 443-448

Barakat, A. O., dan Yen, T. F. 1990. Distribution of Pentacyclic Triterpenoids in Green River Oil Shale Kerogen. *Organic Geochemistry* **15**. 299-311

Bechtel, A., Mastalerz, M., Stefanova, M. 2013. Advances of Organic Geochemistry in Coal: Preface. *International Journal of Coal Geology* **107**, 1-2

Belkin, Harvey E., Tewalt, Susan J., Hower, James C., Stucker, J.D., O'Keefe, J.M.K. 2009. Geochemistry and Petrology of Selected Coal Samples from Sumatera, Kalimantan, Sulawesi, and Papua, Indonesia. *International Journal of Coal Geology* **77**, 260-268

Bishop, A. N., dan Farrimond, P. 1995. A New Method of Comparing Extended Hopane Distributions. *Organic Geochemistry* **23**. 987-990

Bocker, J., Little, R., Hartkopf-Froder, C., Jasper, K., Schwarzbauer, J. 2013. Organic Geochemistry of Duckmantian (Pennsylvanian) Coal from the Ruhr Basin, Western Germany. *International Journal of Coal Geology* **107**, 112-126

Brocks, J. J., dan Summons, R. E. 2004. Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life. *Treatise on Geochemistry* **8**, 63-115

Burhan, R. Y. P., 2012. *Biomarka, Panduan bagi Peneliti Bumi*. ITS Press. Surabaya

Burhan, R. Y. P., Trendel, J. M., Adam, P., Wehrung, P., Albrecht, P., dan Nissenbaum, A. 2002. Fossil Bacterial Ecosystem at Methane Seep: Origin of Organic Matter from Be'eri Sulfur Deposit, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**. 4085-4101

Cahyono, Eko B. 2011. *Pemboran Dalam dan Evaluasi Potensi CBM Daerah Sawahlunto, Provinsi Sumatera Barat*. Prosiding Hasil Kegiatan Pusat Sumber Daya Geologi Tahun 2011

Danelli, M. G. M., Soares, D. C., Abreu, H. S., Pecanha, L. M. T., dan Saraiva, E. M. 2009. Leishmanicidal Effect of LLD-3 (1), a Nor-triterpene Isolated from *Lophanthera Lactescens*. *Phytochemistry* **70**. 608-614

Diefendorf, A. F., Freeman K. H., dan Wing S. L. 2014. Comparison of Terpenoid and Leaf Fossil Vegetation Proxies in Paleocene and Eocene Bighorn Basin Sediments. *Organic Geochemistry* **71**. 30-42

Dong, J., Vorkink, W. P., dan Lee, M. L., 1993. Origin of Long-chain Alkylcyclohexanes and Alkylbenzenes in a Coal-bed Wax. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**. 837-849

Drobnia, A., Mastalerz, Maria. 2006. Chemical Evolution of Miocene Wood: Example from the Belchatow Brown Coal Deposit, Central Poland. *International Journal of Coal Geology* **66**, 157-178

Fabianska, Monika J. 2004. GC-MS Investigation of Distribution of Fatty Acid in Selected Polish Brown Coals. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **72**, 241-244

Farhaduzzaman, Md., Abdullah, Wan H., Islam, Md. A. 2012. Depositional Environment and Hydrocarbon Source Potential of the Permian Gondwana Coals from the Barapukuria Basin, Northwest Bangladesh. *International Journal of Coal Geology* **90-91**, 162-179

- Fowler, M. G., Abolins, P., dan Douglas, A. G. 1986. Monocyclic Alkanes in Ordovician Organic Matter. *Organic Geochemistry* **10**, 815-823
- French, K. L., Tosca, N. J. Cao, C., dan Summons, R. E. 2012. Diagenetic and Detrital Origin of Moretane Anomalies Through the Permian-Triassic Boundary. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **84**, 104-125
- Glombitza, C., Mangelsdorf, K., Horsfield, B. 2011. Structural Insights from Boron Tribromide Ether Cleavage into Lignites and Low Maturity Coals from the New Zealand Coal Band. *Organic Geochemistry* **42**, 228-236
- Havelcova, M., Sykorova, I., Trejtnarova, H., dan Sulc, A. 2012. Identification of Organic Matter in Lignite Samples from Basins in the Czech Republik: Geochemical and Petrographic Properties in Relation to Lithotype. *Fuel* **99**, 129-142
- Harvey, David. 2000. *Modern Analutical Chemistry*. McGraw Hill. United States of America
- Hidayat, S., Amiruddin, dan Satrianas, D. 1995. *Geologi Lembar Tarakan Dan Sebatik, Kalimantan*. Pusat Penelitian dan Pengembangan Geologi
- Hunt, John M., Philp, R. P., Kvenvolden, Keith A. 2002. Early Developments in Petroleum Geochemistry. *Organic Geochemistry* **32**, 1025-1052
- Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J., Denney R. C. 1989. *Vogel's, Textbook of Quantitative Chemical Analysis, Fifth Edition*. John Wiley & Sons, Inc. New York

Kenig, F., Simons, D. H., Crich, D., Cowen J. P., Ventura, G. T., dan Rehbein-Khalily, T. 2005. Structure and Distribution of Branched Aliphatic Alkanes with Quaternary Carbon Atoms in Cenomanian and Turonian Black Shales of Pasquia Hills (Saskatchewan, Canada). *Organic Geochemistry* **36**, 117-138

Killops, S. D., dan Killops, V. J. 1993. *An introduction to Organic Geochemistry*. John Wiley & Sons, Inc. United States

Kvenvolden, Keith A. 2008. Origin of Organic Geochemistry. *Organic Geochemistry* **39**, 905-909

Leif, R. N., dan Simoneit, B. R. T. 1995. Ketones in Hydrothermal Petroleum and Sediment Extracts from Guaymas Basin, Gulf of California. *Organic Geochemistry* **23**, 889-904

Lopez-Dias, V., Borrego, A. G., Blanco, C. G., Arboleya, M., Lopez-Saez, J. A., dan Lopez-Merino, L. 2010. Biomarkers in a Peat Deposit in Northern Spain (Huelga de Bayas, Asturias) as Proxy for Climate Variation. *Journal of Chromatography A* **1217**, 3538-3546

Lopez, Jordi F., Oteyza, Tirso G. D., Teixidor, P., Grimalt, Joan O. 2005. Long Chain Alkenones in Hypersaline and Marine Coastal Microbial Mats. *Organic Geochemistry* **36**, 861-872

Mollenhauer, G., Englinton, T. I., Hopmans, E. C., dan Sinninghe Damste, J. S. 2008. A Radiocarbon-based Assessment of the Preservation Characteristic of Crenarchaeol and Alkenones from Continental Margin Sediment. *Organic Geochemistry* **39**, 1039-1045

- Muhammad, Aminu B., Abbott, Geoffrey D. 2013. The Thermal Evolution of Asphaltene-Bound Biomarkers from Coals of Different Rank: A Potential Information Resource during Coal Biodegradation. *International Journal of Coal Geology* **107**, 90-95
- Muri, G., Wakeham, S.G., Pease, T.K., Fagneli, J. 2004. Evaluation of Lipid Biomarkers on Indicators of Change in Organic Matter Delivery to Sediments from Lake Planina, a Remote Mountain Lake in NW Slovenia. *Organic Geochemistry* **35**, 1083-1093
- Nytoft, H. P. 2011. Novel Side Chain Methylated and Hexacyclic Hopanes: Identification by Synthesis, Distribution in a Worldwide Set of Coals and Crude Oils and Use as Markers for Oxidative Depositional Environments. *Organic Geochemistry* **42**. 520-539
- Ogihara, S. 2008. Acyclic Hydrocarbons and Ketones in Cold-seep Carbonates from Central Hokaido, Northern Japan. *Geochemical Journal* **42**. 421-427
- Ourisson, G., Albrecht, P., dan Rohmer, M. 1979. The Hopanoids; Palaeochemistry and Biochemistry of A Group of Natural Products. *Pure & Appl. Chemistry* **51**. 709-729
- Pavia, Donald L., Lampman, Gary M., Kriz, George S. 2001. *Introduction to Spectroscopy, A Guide for Students of Organic Chemistry*. Thomson Learning, Inc. Washington
- Peters, Kenneth E., dan Moldowan, S. M. 1993. *The Biomarkers Guide Interpreting Molecular Fossil in Petroleum and Sediment*. Prentice Hall, Inc. New Jersey

Peters, Kenneth E., Walters, Clifford C., Moldowan, J. M. 2005. *The Biomarker Guide Volume 2, Biomarker and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press. New York

Philp, R. P. 1985. *Fossil Fuel Biomarkers Application and Spectra*. Elsevier. U.S.A.

Rieley, G., Collier, R. J., Jones, D. M., Eglinton, G. 1991. The Biogeochemistry of Ellesmere Lake, U.K.-I: Source Correlation of Leaf Wax Inputs to the Sedimentary Lipid Record. *Organic Geochemistry* **17**, 901-912

Robinson, James W., Frame, Eileen M. S., Frame II, George M. 2005. *Undergraduate Instrumental Analysis, Sixth Edition*. Marcel Dekker. New York

Rodrigues, D. C., de Vasconcellos, S. P., Alves, P. B., Nascimento, L. R., de Abreu Filho, B. A., de Oliveira, V. M., Manfio, G. P., dos Santos Neto, E. V., dan Marsaioli, A. J. 2005. Relationship between Cyclohexyl-alkanoic Acids and the Acidothermophilic Bacterium *Alicyclobacillus* spp.: Evidence from Brazilian Oils. *Organic Geochemistry* **36**. 1443-1453

Rontani, J. F., Giral, P. J. P., Baillet, G., dan Raphel, D. "Bound" 6,10,14-trimethylpentadecan-2-one: a Useful Marker for Photodegradation of Chlorophylls with a Phytol Ester Group in Seawater. *Organic Geochemistry* **18**. 139-142

Rouessac, F. dan Rouessac, A. 2007. *Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques, Second Edition*. John Wiley & Sons, Ltd. England

Rubinstein, I. dan Strausz, O. P. 1979. Geochemistry of the Thiourea Adduct Fraction from an Alberta Petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**. 1387-1392

Satyana, Awang H., Nugroho, D., Surantoko, I. 1999. Tectonic Controls on the Hydrocarbon Habitats of the Barito, Kutei, and Tarakan Basins, Eastern Kalimantan, Indonesia: Major Dissimilarities in Adjoining Basins. *Journal of Asian Earth Sciences* **17**, 99-122

Seifert, W. K. dan Moldowan, J. M. 1980. *The Effect of Thermal Stress on Source-rock Quality as Measured by Hopane Stereochemistry*. Chevron Oil Field Research Company. U.S.A.

Shin, John H. 1984. From Coal to Single-stage and Two-stage Products: a Reactive Model of Coal Structure. *Fuel* **63**, 1187-1196

Silverstein, R. M., Webster, F. X., dan Kiemle, D. J. 2005. *Spectrometric Identification of Organic Compounds, Seventh Edition*. John Wiley & Sons, Inc. New York

Simoneit, B. R. T. 2004. Biomarkers (Molecular Fossils) as Geochemical Indicators of Life. *Advances in Space Research* **33**. 1255-1261

Sinninghe Damste, J. S., Rijpstra, W. I. C., Schouten, S., Fuerst, J. A., Jetten, M. S. M., dan Strous, M. 2004. The occurrence of Hopanoids in Plantctomycetes: Implication for the Sedimentary Biomarker Record. *Organic Geochemistry* **35**. 561-566

Skoog, Douglas A. dan West, Donald M. 1980. *Principles of Instrumental Analysis, Second Edition*. Saunders College. Philadelphia

- Stenova, M., Ivanov, D., Yaneva, N., Marinov, S., Grasset, L., dan Ambles, A. 2008. Palaeoenvironment Assessment of Pliocene Lom Lignite (Bulgaria) from Bitumen Analysis and Preparative Off Line Thermochemolysis. *Organic Geochemistry* **39**. 1589-1605
- Summons, R. E., Volkman, J. K., dan Boreham, C. J. 1987. Dinosterane and Other Steroidal Hydrocarbons of Dinoflagellate Origin in Sediments and Petroleum. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**. 3075-3082
- Sutarno, 2013. *Sumber Daya Energi*. Graha Ilmu. Yogyakarta
- Syahrial, E., Adam, R., Suharyati, Ajiwihanto, N., Indrawati, R. R. F., Kurniawan, F., Kurniawan, A., Suzanti, Vony M. 2012. *Handbook of Energy & Economic Statistics of Indonesia*. Pusdatin ESDM. Indonesia
- Tissot, B. P., dan Welte, D. H. 1984. *Petroleum Formation and Occurrence, Second Revised and Enlarged Edition*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. New York
- Tocco, R., Margarita, A. 1999. Geochemical Study of Misoa Formation Crude Oils, Centro Lago Field, Lake Maracaibo, Western Venezuelan Basin. *Marine and Petroleum Geology* **16**, 135-150
- Tritz, J. P., Herrmann, D., Bisseret, P., Connan, J., dan Rohmer, M. 1999. Abiotic and Biological Hopanoid Transformation: Towards the Formation of Molecular Fossils of the Hopane Series. *Organic Geochemistry* **30**. 499-514
- Tuo, J. dan Li, Q. 2005. Occurrence and Distribution of Long-chain Acyclic Ketones in Immature Coals. *Applied Geochemistry* **20**, 553-568

Vandenbroucke, M., dan Largeau, C. 2007. Kerogen Origin, Evolution and Structure. *Organic Geochemistry* **38**, 719-833

Vazquez, L. H., Palazon, J., dan Navarro-Ocana, A. 2012. The Pentacyclic Triterpenes α , β -amyrins: A Review of Sources and Biological Activities. *Phytochemicals*. Intech. Europe

Volkman, J.K., Eglinton, G., Corner, Eric D. S., Forsberg, T. E. V. 1980. Long-chain Alkenes and Alkenones in the Marine Coccolithophorid *Emiliania Huxleyi*. *Phytochemistry*. **19**, 2619-2622

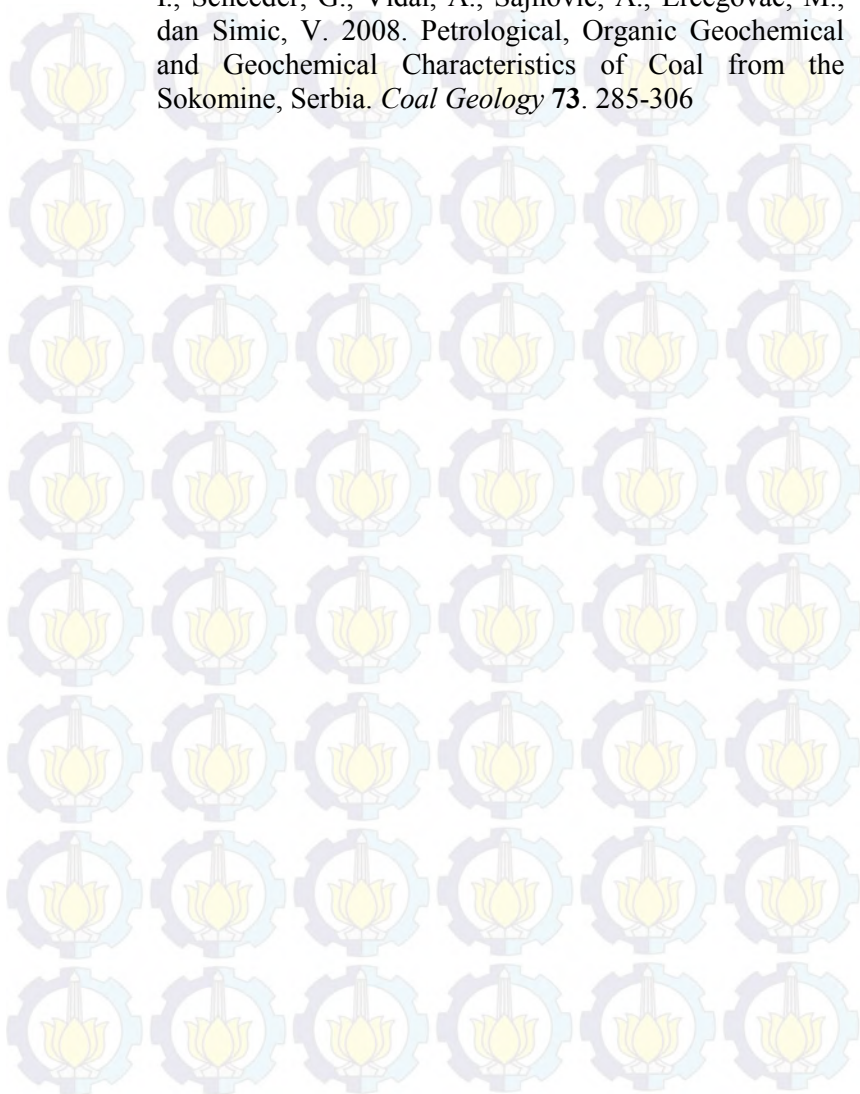
Widodo, S., Bechtel, A., Anggayana, K., Puttmann, W. 2009. Reconstruction of Floral Changes during Deposition of the Miocene Embalut Coal from Kutai Basin, Mahakam Delta, East Kalimantan, Indonesia by use of Aromatic Hydrocarbon Composition and Stable Carbon Isotope Ratios of Organic Matter. *Organic Geochemistry* **40**, 206-218

Wilkes, H., Disko, U., Horsfield, B. 1998. Aromatic Aldehydes and Ketones in the Posidonia Shale, Hils Syncline, Germany. *Organic Geochemistry* **29**, 107-117

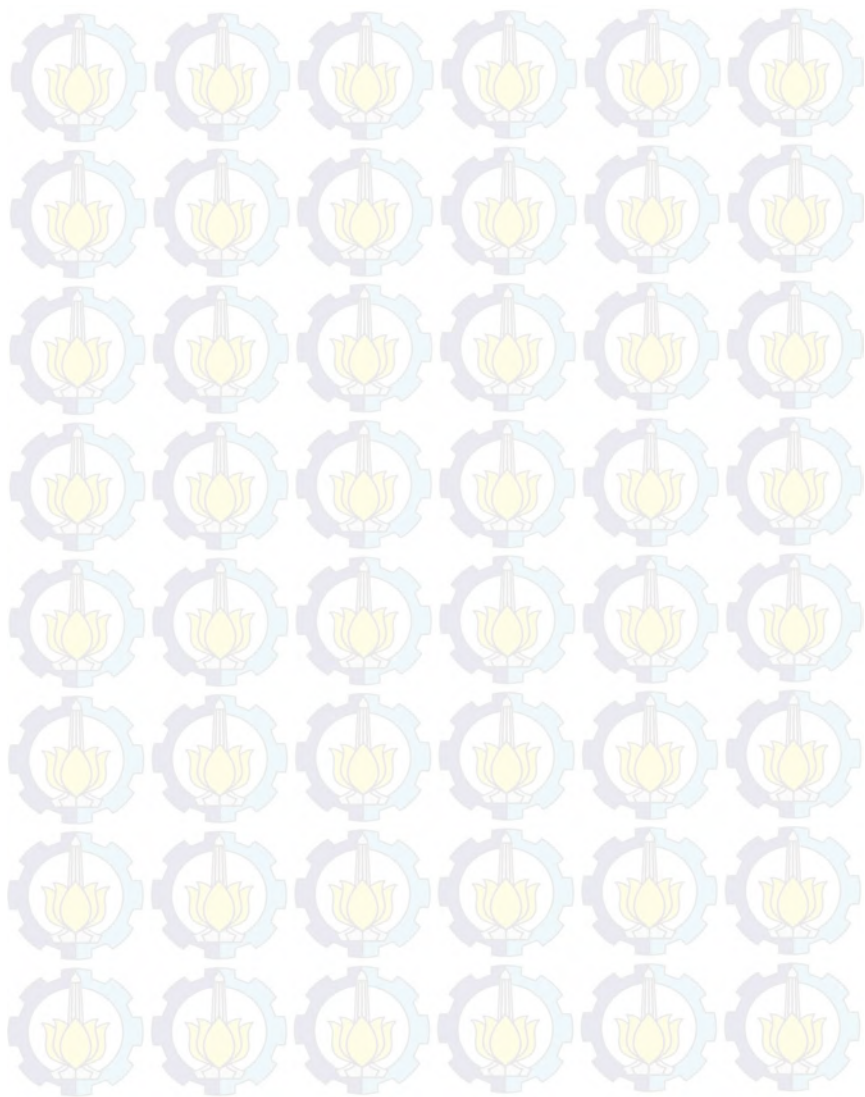
World Coal Institute. 2005. *Sumber Daya Batubara. Tinjauan Lengkap Mengenai Batubara*. World Coal Institute. Indonesia

Zivotic, D., Stojanovic, K., Grzetic, I., Jovancicevic, B., Cvetkovic, O., Sajnovic, A., Simic, V., Stojakovic, R., dan Scheeder, G. 2013. Petrological and Geochemical Composition of Lignite from the D Field, Kolubara Basin (Serbia). *International Journal of Coal Geology* **111**. 5-22

Zivotic, D., Wehner, H., Cvetkovic, O., Jovancicevic, B., Grzetic, I., Scheeder, G., Vidal, A., Sajnovic, A., Ercegovic, M., dan Simic, V. 2008. Petrological, Organic Geochemical and Geochemical Characteristics of Coal from the Sokomine, Serbia. *Coal Geology* **73**. 285-306

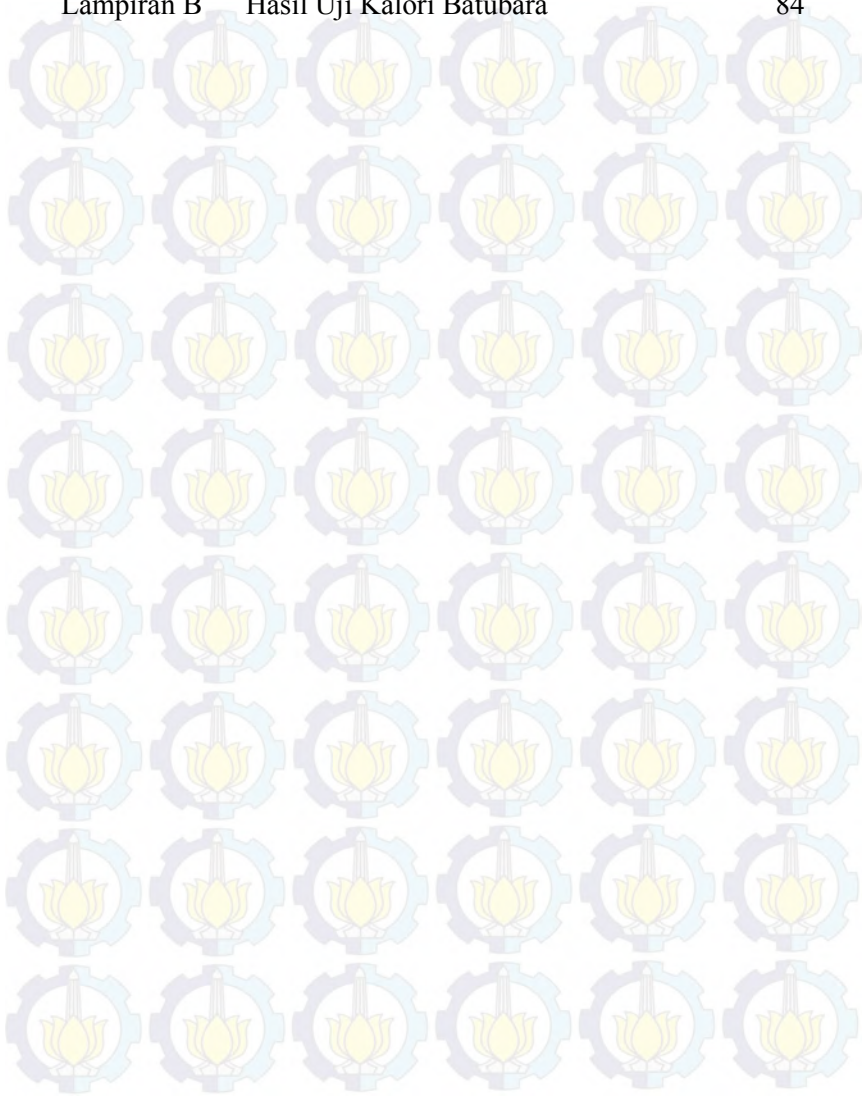


“Halaman ini sengaja dikosongkan”



DAFTAR LAMPIRAN

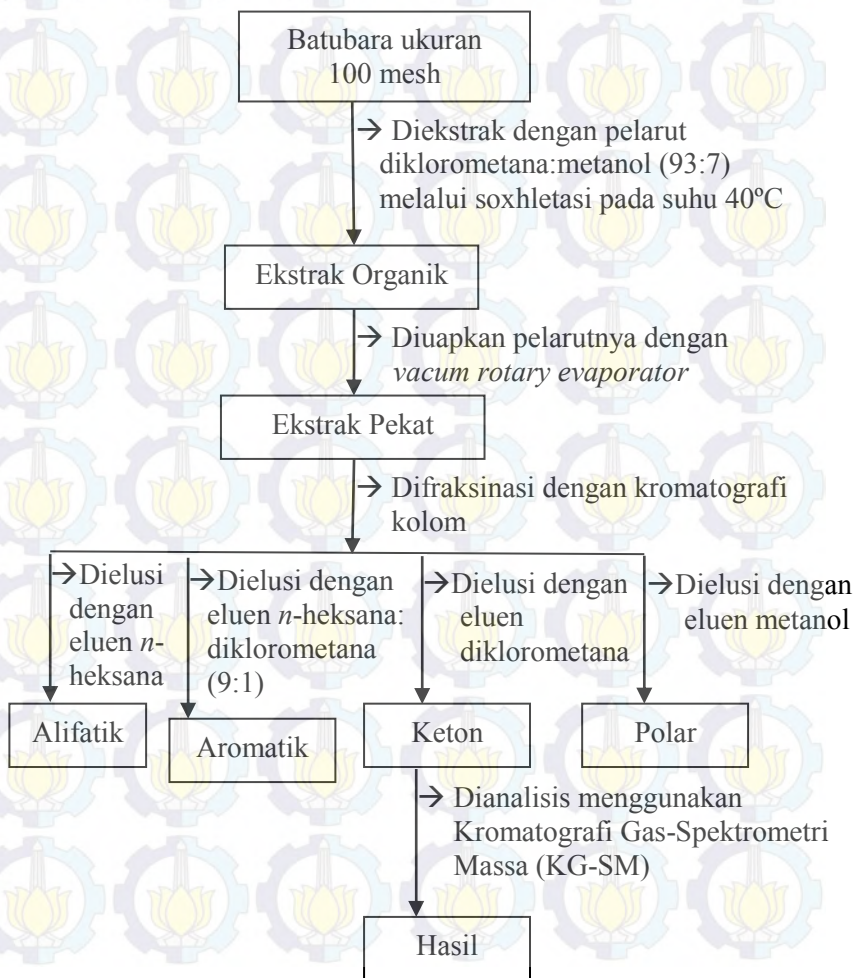
Lampiran A	Skema Kerja	83
Lampiran B	Hasil Uji Kalori Batubara	84



LAMPIRAN

A. Skema Kerja

Ekstraksi dan fraksinasi Batubara Tarakan, Kalimantan Utara dan Batubara Sawahlunto, Sumatera Barat



B. Hasil Uji Kalori Batubara

LAPORAN HASIL PENGUJIAN

Nama Pemilik : Amirotul Ula
 Alamat Pemilik : Jl. Keputih 3F / Surabaya
 Nama Contoh : Batubara
 Tanggal Terima : 11 Juli 2014
 Deskripsi Contoh : Bentuk : Padat/Cair/Gas
 Tanggal Pengujian : 14 Juli 2014
 Volume : -
 Tanggal Selesai Pengujian : 17 Juli 2014
 Kemasan : Botol
 Kode Contoh : EI-0601
 Jumlah Contoh : 10 (sepuluh)

Menyatakan bahwa contoh tersebut di atas telah diuji di Laboratorium Energi – LPPM ITS.
 Hasil analisis hanya berlaku untuk contoh yang diuji.

No.	Nama Contoh	Jenis Uji	Hasil	Satuan	Metode Pengujian
1.	SAWAH LUNTO	Nilai Kalori	3674	Cal/g	Kalorimeter Bomb
2.	TARAKAN	Nilai Kalori	5226	Cal/g	
3.	BINTUNI	Nilai Kalori	4863	Cal/g	
4.	LAHAT	Nilai Kalori	5391	Cal/g	
5.	SAMPEL 1	Nilai Kalori	5432	Cal/g	
6.	SAMPEL 2	Nilai Kalori	4393	Cal/g	
7.	SAMPEL 3	Nilai Kalori	5669	Cal/g	
8.	SAMPEL 4	Nilai Kalori	4653	Cal/g	
9.	SAMPEL 5	Nilai Kalori	4008	Cal/g	
10.	SAMPEL 6	Nilai Kalori	2078	Cal/g	

Catatan:

1. Laporan Hasil Pengujian tidak boleh digandakan tanpa persetujuan tertulis dari Laboratorium Energi.
2. Hasil pengujian hanya berlaku untuk contoh yang diuji.
3. Hasil pengujian ini tidak dapat digunakan sebagai alat bukti hukum.

Surabaya
 Kepala Laboratorium Energi

Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc
 NIP. 19710616 199703 1 002

BIODATA PENULIS



Penulis lahir di Lamongan, 13 Oktober 1992, dengan nama **Amirotul Ula**. Penulis merupakan anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di SDN Prijekngablak, MTs. Putra-Putri Simo Sungelebak, dan MA. Matholi`ul Anwar Simo. Setelah lulus dari SMA tahun 2010, penulis mengikuti ujian masuk perguruan tinggi lewat jalur

Penerimaan Beasiswa Santri Berprestasi (PBSB) dan diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS dengan NRP 1410100702, selanjutnya penulis mengambil Bidang penelitian di laboratorium Geokimia Molekuler.

Penulis sempat aktif di kegiatan kemahasiswaan, seperti **Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA)** dengan jabatan anggota Departemen Pengembangan Sumber Daya Mahasiswa (PSDM). Penulis juga pernah menjadi asisten praktikum Metode Pengukuran. Penulis pernah mengikuti beberapa kegiatan seminar yang diselenggarakan oleh Jurusan Kimia FMIPA-ITS, seperti peserta **International Seminar on Chemistry (ISOC)** pada tahun 2014. Untuk keterangan lebih jelas mengenai Skripsi ini dapat menghubungi penulis melalui email berikut: am_amie@rocketmail.com